R. L. L.
D. J. Waters.

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York • G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris • F. FEIGL - Rio de Janeiro • J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley • H. LIEB - Graz • R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast • M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein • H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham • N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien • W. KIRSTEN - Uppsala • A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago • A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge • M. L. WILLARD State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1959
ERSTES HEFT
MIT 39 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 30. OKTOBER 1958

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1959

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1959 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.—, DM 122.—, sfr. 124.90, $ 29.—, £ 10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:
Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:
Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:
Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:
Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:
Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1959 Inhaltsverzeichnis 1. Heft

Seite

Yanagisawa, S., M. Seki, Y. Watanabe, and **S. Nakamura.** Automatic Micro-Analytical Apparatus for the Determination of Gases in Metals. 1

Onishi, H. Spectrophotometric Determination of Traces of Gold with Rhodamine B 9

Schulek, E., J. Trompler und **E. Pungor.** Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. V 18

Schulek, E., J. Trompler, Frau **Lányi I. Konkoly Thege** und **E. Pungor.** Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. VI 22

Weisz, H. Eine Farbreaktion für Sulfation 26

Weisz, H. Zum Nachweis von Barium und Strontium in einem Tropfen 29

Weisz, H. Zum Nachweis von Calciumion 32

Weisz, H., M. B. Ćelap und **V. V. Almažan.** Ringofen-Tüpfelkolorimetrie mit Hilfe einer Silbersulfid-Standardskala 36

Feigl, F., and **V. Gentil.** Spot Test Detection of N-Cyano Compounds 44

Feigl, F., V. Gentil, and **E. Jungreis.** Spot Test for Aliphatic and Aromatic Cyanides 47

Kainz, G., und **H. Huber.** Gaschromatographische Untersuchung des bei der Aminogruppenbestimmung nach van Slyke entstehenden Azotometergases 51

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1959

MIT 248 TEXTABBILDUNGEN

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1959

Inhaltsverzeichnis

Erstes Heft

(Abgeschlossen am 30. Oktober 1958)

Seite

Yanagisawa, S., M. Seki, Y. Watanabe, and **S. Nakamura.** Automatic Micro-Analytical Apparatus for the Determination of Gases in Metals 1

Onishi, H. Spectrophotometric Determination of Traces of Gold with Rhodamine B ... 9

Schulek, E., J. Trompler und **E. Pungor.** Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. V ... 18

Schulek, E., J. Trompler, Frau **Lányi I. Konkoly Thege** und **E. Pungor.** Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. VI ... 22

Weisz, H. Eine Farbreaktion für Sulfation ... 26

Weisz, H. Zum Nachweis von Barium und Strontium in einem Tropfen ... 29

Weisz, H. Zum Nachweis von Calciumion ... 32

Weisz, H., M. B. Ćelap und **V. V. Almažan.** Ringofen-Tüpfelkolorimetrie mit Hilfe einer Silbersulfid-Standardskala ... 36

Feigl, F., and **V. Gentil.** Spot Test Detection of N-Cyano Compounds ... 44

Feigl, F., V. Gentil, and **E. Jungreis.** Spot Test for Aliphatic and Aromatic Cyanides ... 47

Kainz, G., und **H. Huber.** Gaschromatographische Untersuchung des bei der Aminogruppenbestimmung nach van Slyke entstehenden Azotometergases ... 51

Jeannin, Y., et **C. Duval.** Sur le dosage gravimétrique du sulfate de baryum en présence de fer ... 61

Perpar, M., M. Tišler und **Ž. Vrbaški.** Beitrag zur Papierchromatographie aromatischer Nitroverbindungen ... 64

Prey, V., A. Kabil und **H. Berbalk.** Beiträge zur Papierchromatographie organischer Substanzen. II ... 68

Prey, V., und **A. Kabil.** Beiträge zur Papierchromatographie organischer Substanzen. III ... 79

Collom, W., and **P. L. Kirk.** Studies in the Semicontinuous Liquid Micro-Extraction of Alkaloids and Barbiturates ... 87

Inglett, G. E., R. R. Miller, and **J. P. Lodge.** Detection of Pollen Flavonoids by Fluorescence on Impregnated Papers ... 95

Magee, R. J., und **H. Spitzy.** Zur Hemmung der katalytischen Jodwirkung auf das System Cer(IV)-sulfat—arsenige Säure ... 101

Schüller, H. Zur Kobaltbestimmung mit β-Nitroso-α-Naphthol ... 107

Spingler, H., und **F. Markert.** Gaschromatographische Mikrobestimmung von Formyl- und Acetylgruppen, insbesondere in Digitalisglykosiden ... 122

Ma, T. S., and **J. V. Earley.** Titanous Chloride as a Reagent for Quantitative Organic Microanalysis ... 129

Seite

Hegedüs, A. J., und **M. Dvorszky.** Kritisches zur turbidimetrischen Mikrobestimmung des Phosphors als Strychninphosphomolybdat 141

Hegedüs, A. J., und **M. Dvorszky.** Die schnelle Mikrobestimmung von Natrium, Kalium und Lithium in Gläsern mit dem Flammenphotometer. (Kurze Mitt.) 160

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 162

Buchbesprechungen 170

Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations 175

Zweites Heft

(Abgeschlossen am 17. Dezember 1958)

Maurmeyer, R. K., M. Margosis, and **T. S. Ma.** Microtitration of Weak Organic Acids in Nonaqueous Solvents 177

Ehrenberger, F. Neue Schnellmethode zur mikroanalytischen Bestimmung von Chlor, Brom und Fluor in organischen Substanzen 192

Hegedüs, A. J., und **M. Dvorszky.** Die turbidimetrische Bestimmung von Phosphorspuren in Wolfram und in anderen Metallen 202

Malmberg, E. W., B. Weinstein, D. L. Fishel, and **R. A. Krause.** Quantitative Determination of Trace Amounts of Carbonyl Compounds. II. Colorimetric Analysis for Acetaldehyde 210

Sandri, G. Die Platinbromwasserstoffsäure als neues Reagens für den Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen 214

Sandri, G. Der mikrochemische Nachweis des Anabasins und seine Unterscheidung von Nikotyrin und Nikotin 221

Hozumi, K., and **S. Amako.** Modified Dumas Nitrogen Determination: The Correct Temperature for the Reduced Copper 230

Kreisky, F. Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Kalium und Natrium 243

Duval, C., et **J. Lecomte.** Sur le chlorure de formyle 249

Perold, G. W. Aspects of Organic Analysis. VII. Dust-Free Evaporation of Solutions for Crystallisations on a Small Scale 251

White, D. C. The Titrimetric Micro Determination of Sulphate Using Lead Nitrate as Titrant and Dithizone as Indicator 254

Böhme, H., und **R. H. Böhm.** Eine Mikromethode zur Siedepunktsbestimmung mit direkter Temperaturmessung 270

Patzak, R., und **M. R. Zaki.** Über das polarographische Verhalten von Zirkonium- und Thorium-Farbstoffkomplexen 274

Hegedüs, A. J., J. Neugebauer und **M. Dvorszky.** Die Mikrobestimmung von Natrium-, Kalium- und Calciumspuren in Wolframmetall und Wolframoxyden mit dem Flammenphotometer 282

Ruždić, I., und **V. Gregorovič.** Die Bestimmung des Eisens in Pferdeserum 294

Kolšek, J., M. Perpar und **M. Žitko.** Über den 3,4-Benzpyrengehalt im Rauchkammerruß 299

Horáček, J., und **J. Körbl.** Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen. I 303

Seite

Ballczo, H. Eine Erweiterung der Ringofenmethode 314

Robert, L., R. Goldstein et **J. Polonovski.** Etude polarographique du méthyl-phényl-dodécyl-triméthylammonium (Désogène) 318

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 322

Buchbesprechungen 330

Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations 335

Drittes Heft

(Abgeschlossen am 11. März 1959)

Kainz, G., und **H. Huber.** Zur Kenntnis der Reaktionen, die bei der Aminostickstoffbestimmung anomale Resultate verursachen. Die Anomalie der Isonitrosoverbindungen 337

Angot, J. Séparation et dosage de traces de sodium contenues dans des sels de potassium 346

Ackermann, G. Untersuchungen an Tüpfelpapieren 357

Mukherji, A. K., and **B. R. Sant.** Fluorimetric Microdetection of Tetraphenylboron 370

Guagnini, O. A., y **E. E. Vonesch.** Estudios sobre Ácidos Hidroxámicos. IX 372

Schöniger, W. Erschütterungsfreie Aufstellung von Mikrowaagen 382

Anger, V. Ein neuer empfindlicher Nachweis von Chinonen 386

Janda, I., und **E. Schroll.** Emissionsspektrographische Doppelbogenanalyse leichtflüchtiger Spurenelemente in Graphiten 389

Holasek, A., H. Lieb und **K. Winsauer.** Ein Mikrophotometer für kolorimetrische Titrationen 402

Schmidt, G. Ein Vakuumsublimationsgerät zur Trennung und Reinigung kleiner Substanzmengen 406

Nielsch, W. Photometrische Kupferbestimmung mit Diaminocyklohexantetraessigsäure 419

Erdey, L., und **F. Szabadváry.** Mikrobestimmung des Eisens mittels Katalyse 424

Shead, A. C. The Compatibility of Profile Angles in the Identification of Substances. Application to the Identification of Asparagin 432

Erdey, L., und **J. Inczédy.** Photometrische Bestimmung von Spuren Wasserstoffperoxyd und Kupfer(II)-ionen mit Phlorrhizin 438

Abrahamczik, E., und **W. Merz.** Bestimmung kleiner Fluormengen in tonerdehaltigen Materialien 445

Merz, W. Eine mikroanalytische Schnellmethode zur Bestimmung von Phosphor sowie zur gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogen in organischen Substanzen 456

Ballczo, H., und **L. Hainberger** S. J. Quantitative Halogenbestimmung in einem Tropfen 466

Anger, V. Eine neue empfindliche Tüpfelreaktion auf Zink 473

Musil, A., und **G. Weidmann.** Die Trennung von Nickel und Kobalt unter Verwendung von Tributylphosphat als Extraktionsmittel 476

Seite

Musil, A., und **W. Haas.** Bestimmung des zwei- und dreiwertigen Eisens mit hydrazindithiocarbaminsaurem Hydrazonium auf kolorimetrischem oder spektrophotometrischem Wege 481

Holasek, A., und **M. Dugandžić.** Zur komplexometrischen Bestimmung des Natriums 488

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 490

Buchbesprechungen 492

Viertes Heft

(Abgeschlossen am 12. Mai 1959)

Walisch, W., and **M. R. F. Ashworth.** Automatic Coulometric Micro-Determination of Unsaturation with Kinetic Proof of Real Equivalence Point 497

Ashworth, M. R. F. A Turbidimetric Micromethod for Analysis of Tertiary Butyl Alcohol 506

Buddhadev Sen. A New Spot Test for Gold 513

Riley, J. P., and **H. P. Williams.** The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals. I 516

Riley, J. P., and **H. P. Williams.** The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals. II 525

Luis, P. Detection of Barium and Strontium in the Insoluble Sulfates ... 536

Luis, P. Detection of Sulfuric Acid in Insoluble Sulfates 541

Jones, W. F. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. IX 544

Belcher, R., and **W. I. Stephen.** Studies in Qualitative Inorganic Analysis. X 547

Andrews, R., L. S. Bark, and **W. M. Dowson.** Studies in Qualitative Inorganic Analysis. XI 552

Antikainen, P. J. Separation, Qualitative and Semi-Quantitative Determination of Micro-Amounts of Nickel and Cobalt by the Weisz Ring Oven Method 558

Kainz, G., und **H. Huber.** Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoff-Bestimmung. Die Reaktionen der NH-CO-Gruppierung mit salpetriger Säure 563

Senise, P., and **Lilia Sant'Agostino.** Determination of Germanium After Extraction by Methyl Isobutyl Ketone. II 572

Roth, L. Papierscheiben-Säulenchromatographie 582

Burton, J. D., and **J. P. Riley.** The Spectrophotometric Determination of Germanium with Phenylfluorone 586

Deszö, I., und **T. Fülöp.** Die Bestimmung des Kupfers im Blutserum mit Bleidiäthyldithiocarbaminat 592

Fukushima, Sh. Mechanism and Elimination of Interferences in Flame Photometry 596

Voigt, R. Zur Bestimmung der Mutterkornalkaloide mit p-Dimethylaminobenzaldehyd 619

Seite

Eder, K. Über eine einfache Schnellmethode der Stickstoffmikrobestimmung nach Dumas 631

Jones, W. F. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. XII 635

Merz, W. Beitrag zur mikroanalytischen Schnellbestimmung von Elementen in organischen Substanzen mit der Kolbenmethode. II: Bestimmung von Arsen 640

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 647

Buchbesprechung 656

Fünftes Heft

(Abgeschlossen am 29. Juni 1959)

Shead, A. C. Sublimation Giving Crystals Suited for the Measurement of Profile Angles 657

Chaphekar, M. R., and **T. S. Gore.** Microdetermination of Unsaturation in Organic Compounds 664

Schöniger, W. Fortschrittsbericht über die quantitative organische Mikroelementaranalyse. II 670

Korkisch, J., P. Antal und **F. Hecht.** Bestimmung von Uran und Thorium in natürlichen Wässern nach vorangehender Anreicherung an Amberlite IRA-400 und Dowex-50 693

Schulek, E., E. Pungor, J. Trompler und Frau **Lányi L. Konkoly Thege.** Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. VII 706

Pungor, E., und **I. Konkoly Thege.** Flammenphotometrische Bestimmung kleiner Strontiummengen neben viel Calcium und Barium 712

Meyer, S., und **O. G. Koch.** Die Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich. II 720

Nielsch, W. Zur Bestimmung kleiner Mengen Kobalt mit β-Nitroso-α-naphthol durch Ausschütteln mit Chloroform 725

Hegedüs, A. J. Flammenanalyse 735

Huber, W. Über eine Direktbestimmung des Sauerstoffs in Alkali- und Erdalkalisalzen organischer Säuren 751

Abrahamczik, E. 25 Jahre Mikroanalyse in der deutschen chemischen Großindustrie 756

Verma, M. R., V. M. Bhuchar, K. C. Agrawal, and **R. K. Sharma.** Colorimetric Method for the Estimation of Trivalent Chromium 766

Abramson, Mme **E.** Recherche qualitative d'azote sur la même prise que le dosage du carbon et de l'hydrogène 770

Pinkus, A. G., and **P. G. Waldrep.** A Simple Method for Obtaining Melting Points of Compounds Reacting with Moisture or Oxygen 772

Karrman, K. J., Einar Bladh, and **Per-Olof Gedda.** Potentiometric Micro-Titration of Potassium 775

Karrman, K. J., Einar Bladh, and **Per-Olof Gedda.** Turbidimetric Ultramicro Titration of Potassium 779

Abramson, Mme **E.,** et Mme **J. Laurent.** Sur le microdosage de traces d'azote dans les substances organiques par la méthode modifiée de Pregl-Dumas 786

Seite

Deshmukh, G. S., S. V. Tatwawadi, and **M. S. Vaikuntam.** Turbidimetric Micro-Determination of Molybdenum with Ethylenediamine Dihydrochloride. (Short Comm.) 791
Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 793
Buchbesprechungen 798

Sechstes Heft

(Abgeschlossen am 25. September 1959)

Jaecker, J. A., and **F. Schneider.** Determination of the Solubility of Organic Compounds 801
Riley, J. P., and **H. P. Williams.** The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals. III 804
Riley, J. P., and **H. P. Williams.** The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals. IV 825
Thomas, R. S. A Convenient Specimen Carrier for Use with the Quartz-Fiber Fishpole Microbalance 831
Bennewitz, R., und **Ingrid Tänzer.** Die komplexometrische Bestimmung von Phosphat im Anschluß an die Verbrennung nach Schöniger ... 835
Dowson, W. M. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. XIII 841
Brandstätter-Kuhnert, M., und **A. Kofler.** Zur mikroskopischen Identitätsprüfung und zur Polymorphie der Sexualhormone 847
Pietsch, R. Metallfällungen mit Chlorphenylarsinsäuren 854
Pietsch, R. Metallfällungen mit Carboxy-phenylarsinsäuren 861
Kainz, G., und **L. Hainberger** S. J. Zur Absorption von Kohlendioxyd durch Natronasbest und Natronkalk 870
Kainz, G., F. Kasler und **H. Huber.** Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoffbestimmung. III. Die Anomalie der Verbindungen mit aktiven Methylengruppen 875
Kainz, G., F. Kasler und **H. Huber.** Über die anomale Reaktion von Glycin bei der Aminostickstoffbestimmung nach van Slyke 883
Kainz, G., und **H. Huber.** Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoffbestimmung. V. Die Anomalie der Phenole 891
Kainz, G., und **H. Huber.** Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoffbestimmung. VI. Die Anomalie des Indols und seiner Derivate 903
Sverak, J. Beitrag zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd in wasserstoff- und methanhaltigen Gasen 908
Mattenheimer, H., und **K. Borner.** Mikropipetten (0,4 bis 10 μl) aus Polyäthylen 916
Buděšinský, B., und **J. Körbl.** Oxydimetrische Hydroxylaminmethode der Carbonylbestimmung 922
Habashi, F. Polarographische Bestimmung von Uranspuren in Phosphaten mittels Ionenaustausches 932
Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 942
Buchbesprechungen 942
Sachregister — Subject Index — Table des matières 945

Autorenverzeichnis

Abrahamczik, E. 25 Jahre Mikroanalyse in der deutschen chemischen Großindustrie. S. 756.

Abrahamczik, E., und *Merz, W.* Bestimmung kleiner Fluormengen in tonerdehaltigen Materialien. S. 445.

Abramson, E. Recherche qualitative d'azote sur la même prise que le dosage du carbone et de l'hydrogène. S. 770.

Abramson, E., et *Laurent, J.* Sur le microdosage de traces d'azote dans les substances organiques par la méthode modifiée de Pregl-Dumas. S. 786.

Ackermann, G. Untersuchungen an Tüpfelpapieren. S. 357.

Agrawal, K. C., siehe *Verma, M. R.* S. 766.

Almažan, V. V., siehe *Weisz, H.* S. 36.

Amako, S., siehe *Hozumi, K.* S. 230.

Andrews, R., Bark, L. S., and *Dowson, W. M.* Studies in Qualitative Inorganic Analysis. XI. S. 552.

Anger, V. Eine neue empfindliche Tüpfelreaktion auf Zink. S. 473.

Anger, V. Ein neuer empfindlicher Nachweis von Chinonen. S. 386.

Angot, J. Séparation et dosage de traces de sodium contenues dans des sels de potassium. S. 346.

Antal, P., siehe *Korkisch, J.* S. 693.

Antikainen, P. J. Separation, Qualitative and Semi-Quantitative Determination of Micro-Amounts of Nickel and Cobalt by the Weisz Ring Oven Method. S. 558.

Ashworth, M. R. F. A Turbidimetric Micromethod for Analysis of Tertiary Butyl Alcohol. S. 506.

Ashworth, M. R. F., siehe *Walisch, W.* S. 497.

Ballczo, H. Eine Erweiterung der Ringofenmethode. S. 314.

Ballczo, H., und *Hainberger S. J., L.* Quantitative Halogenbestimmung in einem Tropfen. S. 466.

Bark, L. S., siehe *Andrews, R.* S. 552.

Belcher, R., and *Stephen, W. I.* Studies in Qualitative Inorganic Analysis. X. S. 547.

Bennewitz, R., und *Tänzer, Ingrid.* Die komplexometrische Bestimmung von Phosphat im Anschluß an die Verbrennung nach Schöniger. S. 835.

Berbalk, H., siehe *Prey, V.* S. 68.

Bhuchar, V. M., siehe *Verma, M. R.* S. 766.

Bladh, E., siehe *Karrman, K. J.* S. 775, 779.

Böhm, R. H., siehe *Böhme, H.* S. 270.

Böhme, H., und *Böhm, R. H.* Eine Mikromethode zur Siedepunktsbestimmung mit direkter Temperaturmessung. S. 270.

Borner, K., siehe *Mattenheimer, H.* S. 916.

Brandstätter-Kuhnert, M., und *Kofler, A.* Zur mikroskopischen Identitätsprüfung und zur Polymorphie der Sexualhormone. S. 847.

Buddhadev, S. A New Spot Test for Gold. S. 513.

Buděšinský, B., und *Körbl, J.* Oxydimetrische Hydroxylaminmethode der Carbonylbestimmung. S. 922.

Burton, J. D., und *Riley, J. P.* The Spectrophotometric Determination of Germanium with Phenylfluorone. S. 586.

Ćelap, M. B., siehe *Weisz, H.* S. 36.

Chaphekar, M. R., and *Gore, T. S.* Microdetermination of Unsaturation in Organic Compounds. S. 664.

Collom, W., and *Kirk, P. L.* Studies in the Semicontinuous Liquid Microextraction of Alkaloids and Barbiturates. S. 87.

Deshmukh, G. S., Tatwawadi, S. V., and *Vaikuntam, M. S.* Turbidimetric Micro-Determination of Molybdenum with Ethylenediamine Dihydrochloride. S. 791.
Dezsö, I., und *Fülöp, T.* Die Bestimmung des Kupfers in Blutserum mit Bleidiäthyldithiocarbaminat. S. 592.
Dowson, W. M. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. XIII. S. 841.
Dowson, W. M., siehe *Andrews, R.* S. 552.
Dugandžić, M., siehe *Holasek, A.* S. 488.
Duval, C., et *Lecomte, J.* Sur le chlorure de formyle. S. 249.
Duval, C., siehe *Jeannin, Y.* S. 61.
Dvorszky, M., siehe *Hegedüs, A. J.* S. 141, 160, 202, 282.

Earley, J. V., siehe *Ma, T. S.* S. 129.
Eder, K. Über eine einfache Schnellmethode der Stickstoffmikrobestimmung nach Dumas. S. 631.
Ehrenberger, F. Neue Schnellmethode zur mikroanalytischen Bestimmung von Chlor, Brom und Fluor in organischen Substanzen. S. 192.
Erdey, L., und *Inczédy, J.* Photometrische Bestimmung von Spuren Wasserstoffperoxyd und Kupfer(II)-ionen mit Phlorrhizin. S. 438.
Erdey, L., und *Szabadváry, F.* Mikrobestimmung des Eisens mittels Katalyse. S. 424.

Feigl, F., and *Gentil, V.* Spot Test Detection of *N*-Cyano Compounds. S. 44.
Feigl, F., Gentil, V., and *Jungreis, E.* Spot Test for Aliphatic and Aromatic Cyanides. S. 47.
Fishel, D. L., siehe *Malmberg, E. W.* S. 210.
Fülöp, T., siehe *Deszö, I.* S. 592.
Fukushima, S. Mechanism and Elimination of Interferences in Flame Photometry. S. 596.

Gedda, P. O., siehe *Karrman, K. J.* S. 775, 779.
Gentil, V., siehe *Feigl, F.* S. 44, 47.
Goldstein, R., siehe *Robert, L.* S. 318.
Gore, T. S., siehe *Chaphekar, M. R.* S. 664.
Gregorovič, V., siehe *Ruždić, I.* S. 294.
Guagnini, O. A., y *Vonesch, E. E.* Estudios sobre Ácidos Hidroxámicos. IX. S. 372.

Haas, W., siehe *Musil, A.* S. 481.
Habashi, F. Polarographische Bestimmung von Uranspuren in Phosphaten mittels Ionenaustausches. S. 932.
Hainberger S. J., L., siehe *Ballczo, H.* S. 466.
Hainberger S. J., L., siehe *Kainz, G.* S. 870.
Hecht, F., siehe *Korkisch, J.* S. 693.
Hegedüs, A. J. Flammenanalyse. S. 735.
Hegedüs, A. J., und *Dvorszky, M.* Die schnelle Mikrobestimmung von Natrium, Kalium und Lithium in Gläsern mit dem Flammenphotometer. S. 160.
Hegedüs, A. J., und *Dvorszky, M.* Die turbidimetrische Bestimmung von Phosphorspuren in Wolfram und anderen Metallen. S. 202.
Hegedüs, A. J., und *Dvorszky, M.* Kritisches zur turbidimetrischen Mikrobestimmung des Phosphors als Strychninphosphomolybdat. S. 141.
Hegedüs, A. J., Neugebauer, J., und *Dvorszky, M.* Die Mikrobestimmung von Natrium-, Kalium- und Calciumspuren in Wolframmetall und Wolframoxyden mit dem Flammenphotometer. S. 282.
Holasek, A., und *Dugandžić, M.* Zur komplexometrischen Bestimmung des Natriums. S. 488.
Holasek, A., Lieb, H., und *Winsauer, K.* Ein Mikrophotometer für kolorimetrische Titrationen. S. 402.
Horáček, J., und *Körbl, J.* Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen. I. S. 303.
Hozumi, K., and *Amako, S.* Modified Dumas Nitrogen Determination: The Correct Temperature for the Reduced Copper. S. 230.
Huber, H., siehe *Kainz, G.* S. 51, 337, 563, 875, 883, 891, 903.
Huber, W. Über eine Direktbestimmung des Sauerstoffs in Alkali- und Erdalkalisalzen organischer Säuren. S. 751.

Inczédy, J., siehe *Erdey, L.* S. 438.
Inglett, G. E., Miller, R. R., and *Lodge, J. P.* Detection of Pollen Flavonoids by Fluorescence on Impregnated Papers. S. 95.

Jaecker, J. A., and *Schneider, F.* Determination of the Solubility of Organic Compounds. S. 801.
Janda, I., und *Schroll, E.* Emissionsspektrographische Doppelbogenanalyse leichtflüchtiger Spurenelemente in Graphiten. S. 389.
Jeannin, Y., et *Duval, C.* Sur le dosage gravimétrique du sulfate de baryum en présence de fer. S. 61.
Jones, W. F. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. IX. S. 544.
Jones, W. F. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. XII. S. 635.
Jungreis, E., siehe *Feigl, F.* S. 47.

Kabil, A., siehe *Prey, V.* S. 68, 79.
Kainz, G., und *Hainberger S. J., L.* Zur Absorption von Kohlendioxyd durch Natronasbest und Natronkalk. S. 870.
Kainz, G., und *Huber, H.* Gaschromatographische Untersuchung des bei der Aminogruppenbestimmung nach van Slyke entstehenden Azotometergases. S. 51.
Kainz, G., und *Huber, H.* Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoff-Bestimmung. V. Die Anomalie der Phenole. S. 891.
Kainz, G., und *Huber, H.* Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoff-Bestimmung. VI. Die Anomalie des Indols und seiner Derivate. S. 903.
Kainz, G., und *Huber, H.* Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoff-Bestimmung. Die Reaktionen der NH-CO-Gruppierung mit salpetriger Säure. S. 563.
Kainz, G., und *Huber, H.* Zur Kenntnis der Reaktionen, die bei der Aminostickstoff-Bestimmung anomale Resultate verursachen. Die Anomalie der Isonitrosoverbindungen. S. 337.
Kainz, G., Kasler, F., und *Huber, H.* Über die anomale Reaktion von Glycin bei der Aminostickstoff-Bestimmung nach van Slyke. S. 883.
Kainz, G., Kasler, F., und *Huber, H.* Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoff-Bestimmung. III. Die Anomalie der Verbindungen mit aktiven Methylengruppen. S. 875.
Karrman, K. J., Bladh, E., and *Gedda, P. O.* Potentiometric Micro-Titration of Potassium. S. 775.
Karrman, K. J., Bladh, E., and *Gedda, P. O.* Turbidimetric Ultramicro Titration of Potassium. S. 779.
Kasler, F., siehe *Kainz, G.* S. 875, 883.
Kirk, P. L., siehe *Collom, W.* S. 87.
Koch, O. G., siehe *Meyer, S.* S. 720.
Körbl, J., siehe *Buděšinský, B.* S. 922.
Körbl, J., siehe *Horáček, J.* S. 303.
Kofler, A., siehe *Brandstätter-Kuhnert, M.* S. 847.
Kolšek, J., Perpar, M., und *Žitko, M.* Über den 3,4-Benzpyrengehalt im Rauchkammerruß. S. 299.
Konkoly-Thege, I., siehe *Pungor, E.* S. 712.
Konkoly-Thege, Lányi I., siehe *Schulek, E.* S. 22, 706.
Korkisch, J., Antal, P., und *Hecht, F.* Bestimmung von Uran und Thorium in natürlichen Wässern nach vorangehender Anreicherung an Amberlite IRA-400 und Dowex-50. S. 693.
Krause, R. A., siehe *Malmberg, E. W.* S. 210.
Kreisky, F. Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Kalium und Natrium. S. 243.

Laurent, J., siehe *Abramson, E.* S. 786.
Lecomte, J., siehe *Duval, C.* S. 249.
Lieb, H., siehe *Holasek, A.* S. 402.
Lodge, J. P., siehe *Inglett, G. E.* S. 95.
Luis, P. Detection of Barium and Strontium in the Insoluble Sulfates. S. 536.
Luis, P. Detection of Sulfuric Acid in Insoluble Sulfates. S. 541.

Ma, T. S., and *Earley, J. V.* Titanous Chloride as a Reagent for Quantitative Organic Microanalysis. S. 129.
Ma, T. S., siehe *Maurmeyer, R. K.* S. 177.
Magee, R. J., und *Spitzy, H.* Zur Hemmung der katalytischen Jodwirkung auf das System Cer(IV)-sulfat—arsenige Säure. S. 101.
Malmberg, E. W., Weinstein, B., Fishel, D. L., and *Krause, R. A.* Quantitative Determination of Trace Amounts of Carbonyl Compounds. II. S. 210.
Margosis, M., siehe *Maurmeyer, R. K.* S. 177.
Markert, F., siehe *Spingler, H.* S. 122.
Mattenheimer, H., und *Borner, K.* Mikropipetten (0,4 bis 10 μl) aus Polyäthylen. S. 916.

Maurmeyer, R. K., Margosis, M., and *Ma, T. S.* Microtitration of Weak Organic Acids in Nonaqueous Solvents. S. 177.

Merz, W. Beitrag zur mikroanalytischen Schnellbestimmung von Elementen in organischen Substanzen mit der Kolbenmethode. II. Bestimmung von Arsen. S. 640.

Merz, W. Eine mikroanalytische Schnellmethode zur Bestimmung von Phosphor sowie zur gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogen in organischen Substanzen. S. 456.

Merz, W., siehe *Abrahamczik, E.* S. 445.

Meyer, S., und *Koch, O. G.* Die Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich. S. 720.

Miller, R. R., siehe *Inglett, G. E.* S. 95.

Mukherji, A. K., and *Sant, B. R.* Fluorimetric Microdetection of Tetraphenylboron. S. 370.

Musil, A., und *Haas, W.* Bestimmung des zwei- und dreiwertigen Eisens mit hydrazindithiocarbaminsaurem Hydrazonium auf kolorimetrischem oder spektrophotometrischem Wege. S. 481.

Musil, A., und *Weidmann, G.* Die Trennung von Nickel und Kobalt unter Verwendung von Tributylphosphat als Extraktionsmittel. S. 476.

Nakamura, S., siehe *Yanagisawa, S.* S. 1.

Neugebauer, J., siehe *Hegedüs, A. J.* S. 282.

Nielsch, W. Photometrische Kupferbestimmung mit Diaminocyklohexantetraessigsäure. S. 419.

Nielsch, W. Zur Bestimmung kleiner Mengen Kobalt mit β-Nitroso-α-naphthol durch Ausschütteln mit Chloroform. S. 725.

Onishi, H. Spectrophotometric Determination of Traces of Gold with Rhodamine B. S. 9.

Patzak, R., und *Zaki, M. R.* Über das polarographische Verhalten von Zirkonium- und Thorium-Farbstoffkomplexen. S. 274.

Perold, G. W. Aspects of Organic Analysis. VII. S. 251.

Perpar, M., Tišler, M., und *Vrbaški, Z.* Beitrag zur Papierchromatographie aromatischer Nitroverbindungen. S. 64.

Perpar, M., siehe *Kolšek, J.* S. 299.

Pietsch, R. Metallfällungen mit Carboxy-phenylarsinsäuren. S. 861.

Pietsch, R. Metallfällungen mit Chlorphenylarsinsäuren. S. 854.

Pinkus, A. G., and *Waldrep, P. G.* A Simple Method for Obtaining Melting Points of Compounds Reacting with Moisture or Oxygen. S. 772.

Polonovski, J., siehe *Robert, L.* S. 318.

Prey, V., und *Kabil, A.* Beiträge zur Papierchromatographie organischer Substanzen. III. S. 79.

Prey, V., Kabil, A., und *Berbalk, H.* Beiträge zur Papierchromatographie organischer Substanzen. II. S. 68.

Pungor, E., und *Konkoly-Thege, I.* Flammenphotometrische Bestimmung kleiner Strontiummengen neben viel Calcium und Barium. S. 712.

Pungor, E., siehe *Schulek, E.* S. 18, 22, 706.

Riley, J. P., and *Williams, H. P.* The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals. I. S. 516.

Riley, J. P., and *Williams, H. P.* The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals. II. S. 525.

Riley, J. P., and *Williams, H. P.* The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals. III. S. 804.

Riley, J. P., and *Williams, H. P.* The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals. IV. S. 825.

Riley, J. P., siehe *Burton, J. D.* S. 586.

Robert, L., Goldstein, R., et *Polonovski, J.* Etude polarographique du méthyl-phényl-dodécyl-triméthylammonium (Désogène). S. 318.

Roth, L. Papierscheiben-Säulenchromatographie. S. 582.

Ruždić, I., und *Gregorovič, V.* Die Bestimmung des Eisens in Pferdeserum. S. 294.

Sandri, G. Der mikrochemische Nachweis des Anabasins und seine Unterscheidung von Nikotyrin und Nikotin. S. 221.

Sandri, G. Die Platinbromwasserstoffsäure als neues Reagens für den Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen. S. 214.

Sant, B. R., siehe *Mukherji, A. K.* S. 370.

Sant'Agostino, Lilia, siehe *Senise, P.* S. 572.

Schmidt, G. Ein Vakuumsublimationsgerät zur Trennung und Reinigung kleiner Substanzmengen. S. 406.
Schneider, F., siehe *Jaecker, J. A.* S. 801.
Schöniger, W. Erschütterungsfreie Aufstellung von Mikrowaagen. S. 382.
Schöniger, W. Fortschrittsbericht über die quantitative organische Mikroelementaranalyse. II. S. 670.
Schroll, E., siehe *Janda, I.* S. 389.
Schüller, H. Zur Kobaltbestimmung mit β-Nitroso-α-Naphthol. S. 107.
Schulek, E., Pungor, E., Trompler, J., und *Konkoly-Thege, Lányi I.* Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. VII. S. 706.
Schulek, E., Trompler, J., Konkoly-Thege, Lányi I., und *Pungor, E.* Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. VI. S. 22.
Schulek, E., Trompler, J., und *Pungor, E.* Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. V. S. 18.
Seki, M., siehe *Yanagisawa, S.* S. 1.
Sen, B. A New Spot Test for Gold. S. 513.
Senise, P., and *Sant'Agostino, Lilia.* Determination of Germanium After Extraction by Methyl Isobutyl Ketone. II. S. 572.
Sharma, R. K., siehe *Verma, M. R.* S. 766.
Shead, A. C. Sublimation Giving Crystals Suited for the Measurement of Profile Angles. S. 657.
Shead, A. C. The Compatibility of Profile Angles in the Identification of Substances. Application to the Identification of Asparagin. S. 432.
Spingler, H., und *Markert, F.* Gaschromatographische Mikrobestimmung von Formyl- und Acetylgruppen, insbesondere in Digitalisglykosiden. S. 122.
Spitzy, H., siehe *Magee, R. J.* S. 101.
Stephen, W. I., siehe *Belcher, R.* S. 547.
Sverak, J. Beitrag zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd in wasserstoff- und methanhaltigen Gasen. S. 908.
Szabadváry, F., siehe *Erdey, L.* S. 424.

Tänzer, Ingrid, siehe *Bennewitz, R.* S. 835.
Tatwawadi, S. V., siehe *Deshmukh, G. S.* S. 791.
Thomas, R. S. A Convenient Specimen Carrier for Use with the Quartz-Fiber Fishpole Microbalance. S. 831.
Tišler, M., siehe *Perpar, M.* S. 64.
Trompler, J., siehe *Schulek, E.* S. 18, 22, 706.

Vaikuntam, M. S., siehe *Deshmukh, G. S.* S. 791.
Verma, M. R., Bhuchar, V. M., Agrawal, K. C., and *Sharma, R. K.* Colorimetric Method for the Estimation of Trivalent Chromium. S. 766.
Voigt, R. Zur Bestimmung der Mutterkornalkaloide mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. S. 619.
Vonesch, E. E., siehe *Guagnini, O. A.* S. 372.
Vrbaški, Ž., siehe *Perpar, M.* S. 64.

Waldrep, P. G., siehe *Pinkus, A. G.* S. 772.
Walisch, W., and *Ashworth, M. R. F.* Automatic Coulometric Micro-Determination of Unsaturation with Kinetic Proof of Real Equivalence-Point. S. 497.
Watanabe, Y., siehe *Yanagisawa, S.* S. 1.
Weidmann, G., siehe *Musil, A.* S. 476.
Weinstein, B., siehe *Malmberg, E. W.* S. 210.
Weisz, H. Eine Farbreaktion für Sulfation. S. 26.
Weisz, H. Zum Nachweis von Barium und Strontium in einem Tropfen. S. 29.
Weisz, H. Zum Nachweis von Calciumion. S. 32.
Weisz, H., Čelap, B., und *Almažan, V.* Ringofen-Tüpfelkolorimetrie mit Hilfe einer Silbersulfid-Standardskala. S. 36.
White, D. C. The Titrimetric Micro Determination of Sulphate Using Lead Nitrate as Titrant and Dithizone as Indicator. S. 254.
Williams, H. P., siehe *Riley, J. P.* S. 516, 525, 804, 825.
Winsauer, K., siehe *Holasek, A.* S. 402.

Yanagisawa, S., Seki, M., Watanabe, Y., and *Nakamura, S.* Automatic Micro-Analytical Apparatus for the Determination of Gases in Metals. S. 1.

Zaki, M. R., siehe *Patzak, R.* S. 274.
Žitko, M., siehe *Kolšek, J.* S. 299.

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University, Tokyo, Japan

Automatic Micro-Analytical Apparatus for the Determination of Gases in Metals*

By

Saburo Yanagisawa, Michiharu Seki, Yoshikazu Watanabe, and **Shigeru Nakamura**

With 6 Figures

(Received February 17, 1958)

I. Introduction

It is well known that even a small amount of gas has a remarkable influence on mechanical as well as electrical properties of metals. The vacuum fusion process is generally used for analysing the gases. Oxygen in metal is extracted as CO and CO_2 from a heated graphite crucible. The determination of the extracted gases such as CO_2, CO, H_2 and N_2 is performed by observing the changes of pressure in a constant volume after removing each constituent. In order to make an apparatus of this type work automatically, we devised a rotary McLeod manometer, enabling us to record the pressure of gas in the course of the analysis. Each step in the process of removing a gas from the others is automatically controlled by selecting the paths of the gases with magnetic solenoid mercury cuts operated by time-switches on a rotary drum. Another characteristic of this apparatus is the small energy of the high frequency oscillator.

II. Apparatus

This apparatus consists of a high frequency furnace, magnetic solenoid mercury cuts and a recording manometer.

* Presented to the XVth International Congress of Pure and Applied Chemistry at Lisbon in September 1956.

1. High Frequency Furnace

Size of oscillator with transformer: 60 × 50 × 95 cm.
Oscillating tube: TC 1513 (equal to 450 CL of USA.).
Rectifying tube: 4 H 72 (equal to 872 A of USA.) two tubes.
Frequency: 20 MC.
Source: 100 V (or 200 V).
Imput of anode of oscillating tube: 165 kW.
Output of anode of oscillating tube: Ca. 1 kW.
Anode voltage: 3 kV.
Diameter of pipe coil: 4 mm.
Height of the coil: 30 mm.
Inside diameter of the coil: 51 mm.

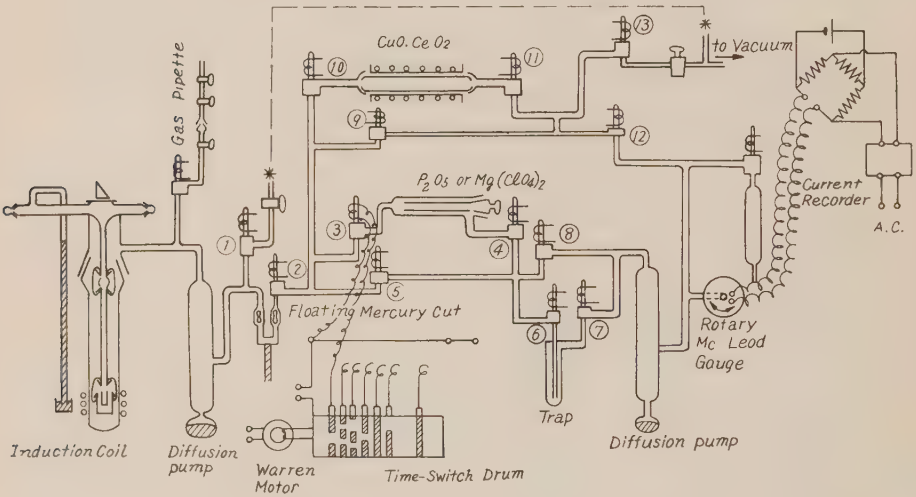


Fig. 1. Schematic Diagram of Automatic Micro-Analytical Apparatus for Gases in Metals

Highest temperature: 1950° C (with two oscillating tubes, total energy of anode imput becomes 3.3 kW and highest temperature is 2300° C).

Graphite crucible: 10 mm × 40 mm (inside), 14 mm × 43 mm (outside), boiled in 6 *N* HCl for 3 days and washed. Ten crucibles are treated at one time in a flask with a condenser above the flask.

Graphite powder: 200 mesh (thickness of layer 7 mm).

Graphite cylinder for heat shield: 28 mm × 50 mm (inside), 32 mm × × 53 mm (outside) with vertical slits (6 directions, width of the slit 1 mm). Graphite cylinder is suspended by molybdenum wires in a quartz tube (outside diameter 50 mm).

The gases evolved from the sample-melt in the graphite crucible by the high frequency induction heating are extracted and carried off by the mercury diffusion pump.

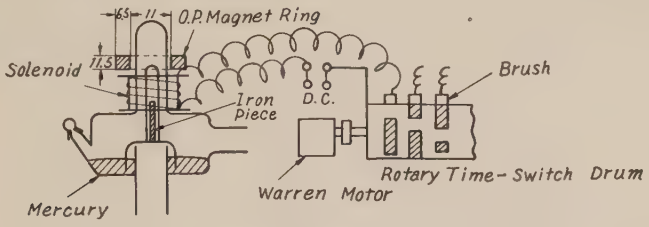


Fig. 2. Automatic Solenoid Mercury Cut

2. Automatic Selection of Paths of Gases (Fig. 1, Fig. 2)

In order to establish automatic selection of paths of gases, thirteen automatic cuts[1,2] (detailed construction Fig. 2) are included in the apparatus. Each solenoid has 3200 turns of wire of 0.2 mm diameter. The current transmitted in the solenoid is about 0.5 amperes. Too much current (more than 1 ampere) warms the solenoid and breaks the glass. A current of 0.5 amperes is not sufficient to raise the cap of the mercury cut, so an O. P. magnet ring (Oxide powder permanent magnet) is placed on the solenoid to increase the lifting power of the solenoid. The Dimensions of the O. P. magnet are indicated in Fig. 2, and the value of $(B–H)$ max. of this magnet is $1.3–2.0 \times 10^6$ Gauss-Örsted.

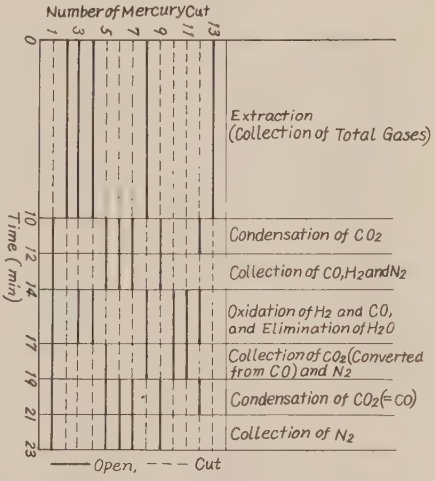

Number of Mercury Cut
1 3 5 7 9 11 13
0
Extraction (Collection of Total Gases)
10 12 14 17 19 21 23
Time (min)
Condensation of CO_2
Collection of CO, H_2 and N_2
Oxidation of H_2 and CO, and Elimination of H_2O
Collection of CO_2 (Converted from CO) and N_2
Condensation of CO_2 (= CO)
Collection of N_2
Open, --- Cut

Fig. 3. Working Diagram of Automatic Mercury Cut

When current passes, the mercury cut is opened. When the current ceases, this cut is shut. Opening and shutting of these mercury cuts are controlled by the time-switches which are constructed from brushes and a partially copper-covered rotary drum. This drum is rotated by a small synchronous motor for electric clock and is designed with copper plates so as to control the processes such as the extraction of gases, condensation of CO_2, oxidation and elimination of H_2 and CO.

The working diagram of the automatic mercury cuts is illustrated in Fig. 3.

3. Recording Manometer

Of a range of sensitive manometers, only the McLeod gauge, diaphragm manometer and Knudsen gauge do not vary with the kinds of gas. We

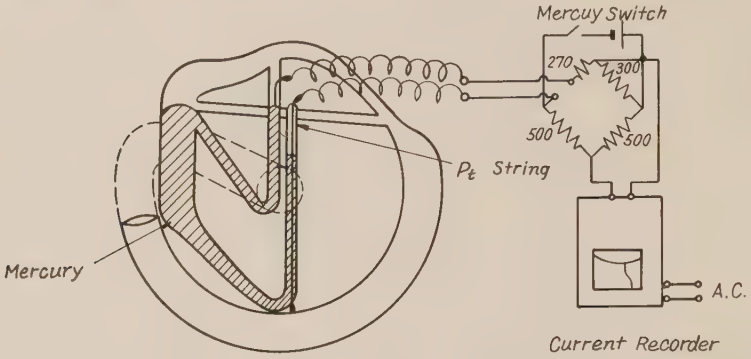


Fig. 4. Resistance-Type Recording Rotary McLeod Gauge

modified a rotary McLeod gauge[3] so as to be able to record the pressures. It has a stretched platinum-resistance wire in its capillary and the pressure is obtained by measuring the difference of the mercury height i. e. the resistance of the platinum wire (Fig. 4). This resistance is led to the Wheatstone bridge, and recorded by a commercial microrecorder as a microcurrent. The full resistance of the platinum wire is 30.00 Ω and the resistances of the bridge are indicated in Fig. 4.

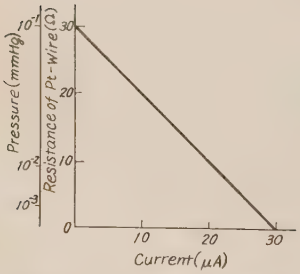


Fig. 5. Relation between Pressure and Current of the Recorder

The relation between pressure and the resistance of the McLeod gauge is obtained as shown in Fig. 5. The rotary McLeod gauge is revolved by a small commutator motor which is controlled by a rotary controller. The rotary controller consists of two parts, the direction selector and the electric brake switches, and this regulates the circular motion of the rotary McLeod gauge.

The McLeod gauge is revolved to right and left periodically (every 5 seconds) and stops for an interval (ca. 5 seconds, to allow time for the lag in needle movement of the recorder) in the recording state. The direction and the time of rotation of the McLeod gauge are governed by a relay, the direction selector, which is made up of copper brushes and copper rails wound on the surface of the cylinder. The cylinder of the relay is connected to an electric clock motor.

Although the signals from the direction selector are fairly precise, they are not sufficient to control the McLeod gauge as to stop always

in exactly the same direction, because of the repeated additions of small differences causing by inertia and friction of the revolving system. To avoid this error, the authors have attempted to devise electric brake switches which work by self-switching of the McLeod gauge. The circuit diagrams of these are illustrated in Fig. 6. A, B, C, and D are the brushes. When the McLeod gauge rotates (direction $\underline{AC}$) to the point p, the brake

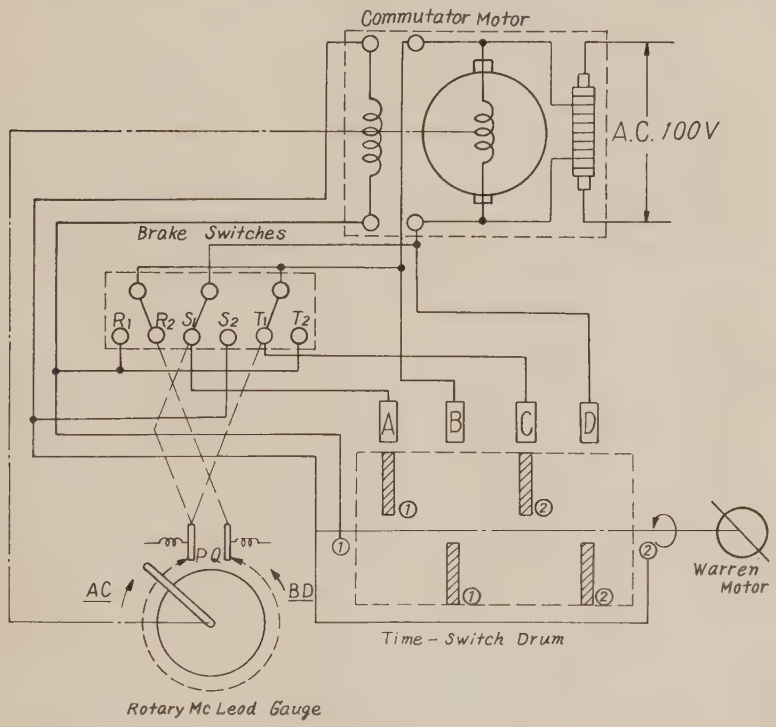


Fig. 6. Circuit Diagram of Rotation Controller of McLeod Gauge

switches contact on S_2 and T_2 respectively, and the McLeod gauge then begins to rotate in the direction $\underline{BD}$. As soon as this rotation (direction $\underline{BD}$) begins, the contacts on S_2 and T_2 are separated by a spring near the point Q. When the rotation comes to the point Q, the brake switch contacts on R_1 and rotation then begins in the direction $\underline{AC}$. The design also ensures that only when the McLeod gauge stands vertically and the platinum wire is put into the circuit of the bridge by mercury contact in the gauge, is current transmitted from the cell into the bridge circuit by another mercury switch, connected at the axis of the rotation of the gauge.

III. Analysis of Gases

1. Preparation

As already mentioned since the graphite crucibles are washed in boiling hydrochloric acid solution and distilled water, it is possible to start the analysis with a blank value of extracted gases of 0.004 cm^3/hr.

Samples are small cylinders and their weight is about 0.3 g each. Their surfaces are polished and washed with benzene and alcohol, and they are then put in the apparatus.

2. Analysis

The samples are dropped into the heated crucible one by one by a magnet.

The thirteen mercury cuts are automatically controlled by the time switches on the drum and the time for extracting the gases from a sample is designed to be 10 minutes. This may, however, be changed according to the kind of sample.

Oxygen in metal reacts with carbon in the iron melt and produces CO and CO_2. Nitrogen, combined as nitrides in the metal sample, is isolated as N_2 gas. Hydrogen occluded in the metal is isolated as H_2 gas by heating and extracting. In case of steel samples, however, as the size of sample analysed by this apparatus is rather small, very little hydrogen remains, owing to the spontaneous diffusion of hydrogen out of the specimen. Therefore the value found for hydrogen does not represent the true hydrogen content. The diffusion velocity of hydrogen from a steel cylinder is in inverse ratio to the square of the diameter of the specimen.

The above reactions are discussed in detail by *Sloman*[4]. The total gases are extracted by a diffusion pump and gathered in a contant volume (354 cm^3) by another diffusion pump (heating current is 2.5 ampere, constant), and the total amount of gases extracted is recorded in the course of collecting the gases.

Then the mercury cuts are opened and gases are circulated (for 2 minutes). Meanwhile CO_2 gas is condensed in the trap by liquid air and after shutting the mercury cut above the McLeod gauge, the other gases (CO, H_2, N_2) are collected (for 2 minutes) and recorded.

Then the gases are circulated via the oxidizing tube which contains CuO—CeO_2 reagent. (The preparation of CuO—CeO_2 is described by *Walter*[5].) A temperature of 500° C* is preferred for oxidizing CO and H_2. At this temperature it is possible to oxidize these gases in three minutes during the circulation of the gases. In the meantime the water vapour produ-

* Oxygen vapour pressure of CuO is not very high at 500° C, and the reaction velocity of oxidation is very rapid. So three minutes is enough for oxidizing CO and H_2.

ced is taken up by a P_2O_5 tube and hydrogen is determined by the difference of the pressures in the same volume. Addition of a trap, cooled by dry ice, beside the P_2O_5 tube gave more accurate results. It is possible, however, that magnesium perchlorate might be used instead.

Then the remaining gases (CO_2 converted from CO, and N_2) are collected (for 2 minutes) and recorded. The gases are again circulated via the trap of liquid air (for 2 minutes) and CO_2 is removed. Finally the residual gas, considered to be nitrogen, is gathered and recorded (for 2 minutes). CO and N_2 are determined as such, and oxygen in the metal sample is determined by the summation of the amounts of CO_2 and CO $\times$ $^1/_2$.

The time taken for extracting the gases is 10 minutes and the time for analysing all the constituents is 13 minutes. So that the time for one sample is 23 minutes.

In the case of a gaseous sample, it should be possible to determine four constituents in it within 15 minutes by this apparatus.

3. Results

Gases in a Ni-Cr-steel sample (C 0.29, Si 0.25, Mn 0.42, P 0.018, S 0.011, Cr 0.81, Ni 2.75% respectively) were analysed and the results are as follows.

No. of Sample	O_2 wt%	N_2 wt%	Temperature of Analysis, °C
1	0.00443	0.00312	1600
2	0.00414	0.00433	1600
3	0.00428	0.00417	1600
4	0.00415	0.00321	1600
5	0.00412	0.00527	1650
Mean	0.00422	0.00402	
Mean value by the 19th subcommittee for special steel in Japan	0.0043	0.0043	1500–1900

IV. Conclusion

Using the apparatus described, the results of determining gases in metals are recorded automatically throughout the whole process of analysis, reducing all the difficulties and errors which might be introduced by manual operation.

The authors now plan to try the affect of a diaphragm micro-manometer instead of the rotary McLeod gauge. This may prove to be a simpler mechanism.

Summary

A method is described for automatic micro-analysis of gases in metals by vacuum fusion. Determination of extracted gases is automatically per-

formed by recording the changes of pressure of gases at constant volume by a diffusion pump (heating current is constant) after isolating each gas. A rotary McLeod gauge is devised, with a stretched platinum-resistance wire in its capillary allowing electrical measurement and automatic recording of the pressures of the gases in the courses of analysis. The McLeod gauge is automatically rotated. The automatic selection of the paths of the gases are controlled with solenoid mercury cuts by time-switches on a rotary drum. The time necessary to determining O_2 and N_2 in a metal sample is less than 30 minutes including the time taken for extracting the gases.

Zusammenfassung

Eine automatische mikroanalytische Methode zur Bestimmung von Gaseinschlüssen in Metallen durch Schmelzen im Vakuum wird beschrieben. Die Bestimmung der freigesetzten Gase erfolgt durch automatische Registrierung des Gasdruckes bei konstantem Volumen mit Hilfe einer Diffusionspumpe (der Heizstrom bleibt konstant) nach Isolierung jedes einzelnen Gases. Ein rotierendes McLeod-Manometer wird angegeben, in dessen Kapillare ein Widerstandsdraht aus Platin gespannt ist, mit dessen Hilfe der jeweilige Gasdruck im Laufe der Analyse elektrisch gemessen und automatisch registriert wird. Das McLeod-Manometer dreht sich automatisch. Die selbsttätige Einstellung des Gasweges wird mit Hilfe von magnetisch gesteuerten Quecksilberventilen durch Zeitschalter auf einer rotierenden Trommel reguliert. Der für die Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in einer Metallprobe nötige Zeitaufwand beträgt einschließlich der Freisetzung der Gase weniger als 30 Minuten.

Résumé

Description d'une méthode de microanalyse automatique des gaz contenus dans les métaux par fusion dans le vide. La détermination automatique des gaz extraits est effectuée par enregistrement des variations de pression des gaz à volume constant à l'aide d'une pompe de diffusion (le courant de chauffage étant constant) après isolement de chaque gaz. Les auteurs ont mis au point une jauge de McLeod rotative comportant une résistance de fil de platine dans son capillaire permettant ainsi la mesure électrique et l'enregistrement automatique des pressions des gaz pendant l'analyse. La rotation de la jauge de McLeod est automatique. La sélection automatique des voies des gaz est effectuée à l'aide de dispositifs à mercure et de bobines électro-magnétiques commandées par une minuterie disposée sur un tambour rotatif. Le temps nécessaire à la détermination de O_2 et de N_2 dans un échantillon métallique est inférieur à 30 minutes compte tenu de la durée d'extraction des gaz.

References

[1] *A. Farkas* and *H. W. Melville*, Experimental Methods in Gas Reactions. London: MacMillan. 1939. p. 62.
[2] *W. S. Horton* and *J. Brady*, Analyt. Chemistry **25**, 1891 (1953).
[3] *M. Axelbank*, Rev. Sci. Instruments **21**, 511 (1950).
[4] *H. A. Sloman* and *C. A. Harvey*, J. Inst. Metals **71**, 391 (1945).
[5] *D. J. Walter*, Analyt. Chemistry **22**, 297 (1950).

Government Industrial Research Institute, Nagoya, Japan

Spectrophotometric Determination of Traces of Gold with Rhodamine B

By

Hiroshi Onishi*

With 3 Figures

(Received March 20, 1958)

MacNulty and *Woollard*[1] first proposed a photometric method for the determination of gold with rhodamine B. The purpose of the present work is to study this method in greater detail with special reference to silicate ores. In the procedure described below, the ore sample was decomposed with hydrofluoric and sulphuric acid, followed by *aqua regia*. Gold was separated by co-precipitation with tellurium using sulphurous acid and hydrazine hydrochloride as reducing agents, and then subjected to rhodamine B-benzene extraction. A fire assay, hitherto the method used to determine gold (and silver) in ores, is tedious and requires a skilful technique. Although the precision of the proposed method may be somewhat inferior to that of the fire assay method, the photometric method requires no special apparatus and is simple in manipulation.

Of the various gold reagents reported up to the present, *p*-dimethylaminobenzylidenerhodanine or the ethyl analogue appear to be the best. However, both on the basis of selectivity and sensitivity, rhodamine B may be comparable to the rhodanine reagent. Dithizone has been used for determining gold and silver in ores, but it is not applicable to samples of high copper content[2].

Experimental

Apparatus. Absorbance measurements were made with a Hitachi Model EPV-2 spectrophotometer, using 1-cm cells.

Solutions. Tellurium tetrachloride, 1.0 mg of tellurium per ml. Treat 100 mg of tellurium with 1 or 2 ml of concentrated nitric acid and evaporate

* Present Address: Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki Prefecture, Japan.

to dryness. Add 1 ml of concentrated hydrochloric acid and again evaporate to dryness. Dissolve the residue in 10 ml of concentrated hydrochloric acid and dilute to 100 ml with water.

Sulphurous acid. Prepare by saturating water with sulphur dioxide. This solution may be used for several days.

Hydrazine hydrochloride, 15 g in 100 ml of water. This solution also can be kept for several days.

Ammonium chloride, 150 g in 500 ml of water.

Rhodamine B, 0.20 g in 100 ml of water.

Standard gold solution. Dissolve 0.100 g of pure gold in a few ml of *aqua regia* and evaporate to dryness on a water bath. Add 1 or 2 ml of concentrated hydrochloric acid and evaporate nearly to dryness. Dissolve the residue in 0.1 *N* hydrochloric acid and make up to 100 ml. From this stock solution (1.00 mg Au per ml) prepare a working standard solution containing 10 μg Au per ml by diluting with 0.1 *N* hydrochloric acid. This solution can be kept for at least two weeks.

Procedure

Separation of gold. The sample solution may contain 1 to 10 μg of gold (III) in a volume of approximately 80 ml, and should be about 3 *N* in hydrochloric acid. Add 1.0 ml of tellurium solution, cover, and heat to boiling. Add 15 ml of sulphurous acid, then 10 ml of hydrazine hydrochloride solution, and finally 20 ml more of the sulphurous acid. Keep at the boiling point for 5 to 15 minutes or until the precipitate is well coagulated. Set the solution aside for about an hour.

Collect the precipitate in a small sintered-glass filter crucible (No. 4, pore size 5–10 μ) or a porous porcelain crucible. Wash the precipitation beaker and the crucible five times with 2 *N* hydrochloric acid. Add 1 ml of *aqua regia* (one volume of nitric acid to 3 volumes of hydrochloric acid) to the precipitation beaker, moisten the walls with a stirring rod, heat almost to boiling, and pour the solution into the crucible. Dissolve the precipitate as completely as possible. Draw the solution through the crucible, catching the filtrate directly in a small (20 or 50 ml) beaker. Add 1 ml more of *aqua regia* to the precipitation beaker and repeat the operation above. Then wash the beaker and the crucible four times with a few ml-portions of water. Evaporate the solution to dryness on a water bath, avoiding prolonged heating of the dry residue.

Determination of gold. Using a stirring rod, moisten the residue with a drop of hot *aqua regia* and allow to stand for 1–2 minutes. Add 2.5 ml of 6 *N* hydrochloric acid and transfer the solution to a separatory funnel containing 1.0 ml of water. Wash the beaker with 5.0 ml of ammonium chloride solution followed by 10.5 ml of water, transferring the washings to the funnel. Mix, add 1.0 ml of rhodamine B solution and mix again.

Add 10.0 ml of pure benzene and shake vigorously for one minute. When the two phases have separated, drain off the aqueous phase, transfer the benzene phase into a centrifuge tube, and centrifuge at about 2000 r. p. m. for 5 minutes. Transfer the clear solution to a dry 1-cm cell without rinsing, and measure the absorbance at 565 nm, using benzene as the reference.

Establish the standard curve by taking, for example, 0, 2.0, 4.0, 7.0, and 10 μg of gold, adding 2.5 ml of 6 N hydrochloric acid, 5.0 ml of ammonium chloride solution, and water to make the total volume 19 ml, and proceeding as described above.

Run a blank, preferably in duplicate, through out the entire procedure.

Silicate ores. Add 5 ml of 1 : 1 sulphuric acid and 10 ml of hydrofluoric acid to 1.00 g of 100-mesh sample in a platinum dish, and evaporate to strong fumes of sulphuric acid. Cool, add a few ml of water and again evaporate to strong fumes.

Transfer the residue to a 100-ml beaker with a small amount of water. Evaporate the solution on a hot plate to fumes. Cool, add 6 ml of concentrated hydrochloric acid and 2 ml of concentrated nitric acid, cover the beaker and heat on a water bath. When a vigorous reaction has ceased, remove the cover and evaporate to small volume. Cool, add 1 ml of 6 N hydrochloric acid and again evaporate to a volume of a few ml.

Add 25 ml of 6 N hydrochloric acid and heat on a water bath for 20–30 minutes with occassional stirring. Then add 20 ml of water and mix. Filter off insoluble material on a small paper of medium texture and wash with 3 N hydrochloric acid. Catch the filtrate and washings in a 200-ml beaker. The total volume should not exceed $\sim$ 80 ml. If the amount of gold in the solution exceeds 10 μg, take a suitable aliquot. Then continue as in the general procedure above.

Results and Discussion

Photometric Determination of Gold

A Spekker Absorptiometer with Ilford 605 filter was used by *MacNulty* and *Woollard*[1] to measure absorbances. The maximum transmittancy of the filter is believed to be at 550 nm. However, these authors did not describe the absorption characteristics of the gold-rhodamine B compound, which we might call rhodamine B chloraurate. The absorption spectra for rhodamine B chloraurate in benzene are given in Fig. 1. A correction is applied for the reagent blank. The absorption peak is found at about 565 nm. In a previous paper[3], it was pointed out that the benzene solutions of antimony (V), gallium, and thallium (III) compounds with rhodamine B showed quite similar absorption spectra and all the absorption peaks were found at 560 to 565 nm. Gold has

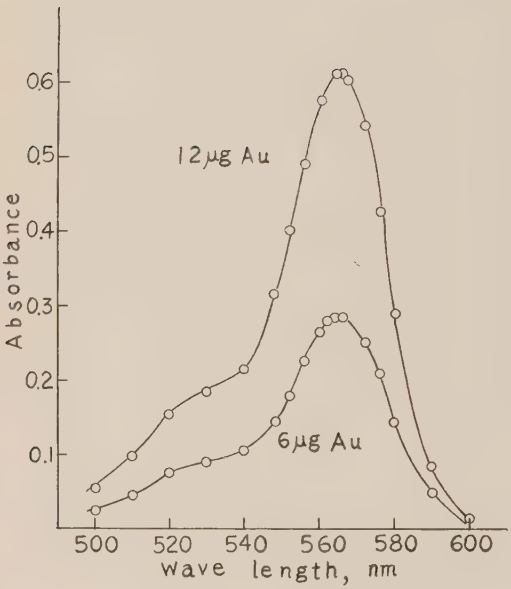
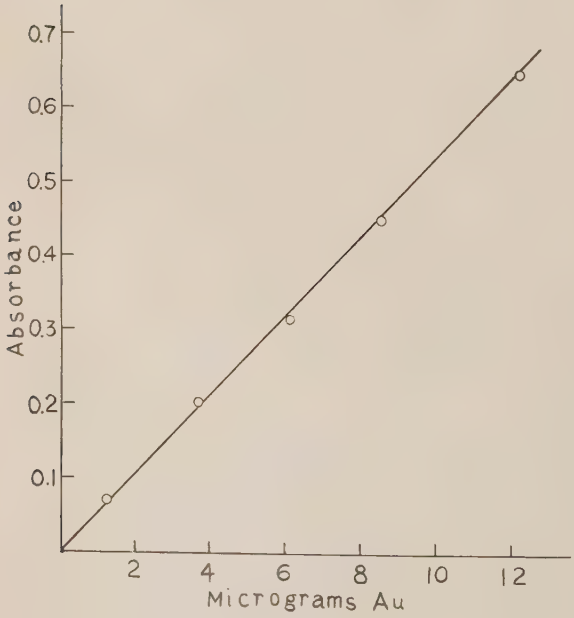


Fig. 1. Absorption spectra of rhodamine B chloraurate in benzene. 10.0 ml benzene, Hitachi EPV-2 spectrophotometer, slit width 0.03 mm



Flg. 2. Standard curve

been found to be no exception. It is of interest to note that only the benzene extracts of gallium and thallium compounds give a strong fluorescence.

MacNulty and *Woollard*[1] preferred *iso*propyl ether to benzene as the extractant of rhodamine B chloraurate, because the ether provided a clear and readily separable extract, whereas the benzene extract often became cloudy. As *iso*propyl ether is more expensive than benzene, an attempt was made to obtain a clear benzene extract, and it was found that centrifugation of benzene layer, e. g. at 2000 r. p. m. for five minutes, was quite satisfactory.

The effect of hydrochloric acid concentration on the absorbance of the benzene extract, with or without ammonium chloride, was studied in detail by workers mentioned[1], and a further check was not made. In the present work the hydrochloric acid concentration was kept at 0.75 N (calculated) and the ammonium chloride concentration at 1.4 M. Under the condition described in this work the molar absorptivity of gold at 565 nm is $9.7 \times \times 10^4$. The standard curve is shown in Fig. 2.

The effect of the concentration of rhodamine B (reagent grade, Katayama Chemical Works, Osaka) on absorbance of rhodamine B chloraurate in benzene is shown in Fig. 3. Corrections were applied for reagent blanks. In each case the concentrations of hydrochloric acid and ammonium chloride were maintained constant. When more than 0.6 ml of 0.20% (*W*/*V*) rhodamine B solution was added, the absorbance became practically constant. The reagent blank increased slightly with rhodamine B concentration. *MacNulty* and *Woollard*[1] used 5 ml of 0.04% rhodamine B solution, which corresponded to 1 ml of 0.20%. This choice of rhodamine B concentration was found to be reasonable. A 0.20% rhodamine B solution was also used for the determination of thallium[3].

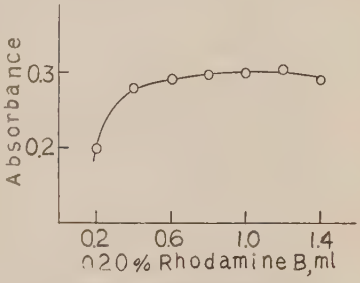


Fig. 3. Effect of rhodamine B concentration on absorbance of benzene extract. 6.0 μg Au taken, correction applied for blank

The extractability of rhodamine B chloraurate with benzene is much greater than that of rhodamine B chlorogallate[4] or chlorothallate[3]. When 12 μg of gold was subjected to the rhodamine B-benzene extraction, the absorbance of the first extract was 0.610 and that of the second extract (10 ml) was 0.002 at 14° C. Thus a single extraction is practically complete.

There is a slight decrease in absorbance with time, as shown in Table I. In consequence absorbance measurements must be made within half an hour after extraction.

Table I. Stability of benzene extract

Time after extraction, minutes	I	II	III	IV
10	0.299	0.302	0.597	0.628
40	0.290	0.293	0.591	0.630
70	0.279	0.281	0.578	0.586

Although the results of *MacNulty* and *Woollard*[5] indicated a possible interference by platinum with the determination of gold, the present author did not observe any interference by platinum. The effect of some ions was tested directly by adding the amounts indicated to a solution and subjecting to the rhodamine B-benzene extraction (Table II).

It was found that under the present conditions tin interfered rather seriously. With 0.10 mg of tin (II) the colour developed was equal to 0.8 μg Au. After *aqua regia* treatment the same amount of tin gave a colour corresponding to 0.3 μg Au, and with 1.0 mg of tin to 0.7 μg Au.

If stannous chloride is used to precipitate tellurium, it is not known whether tin will be co-precipitated to the extent of interference, but the amount of tin present during the final determination must definitely be less than 0.1 mg. The interference of tin may be eliminated by carrying out the rhodamine B-benzene extraction at higher concentration of hydrochloric acid. However, this is adverse since it brings about a decrease in the sensitivity of gold.

Table II. Effect of some metals (direct test)

Addition	Au found, μg
1.1 mg Pt (as H_2PtCl_6)	0.0
1.1 mg Pt, 6.1 μg Au	5.8
0.50 mg Hg (as $HgCl_2$)	0.1
0.50 mg Hg, 6.1 μg Au	6.0
1.1 mg Fe (as $FeCl_3$)	0.9
0.11 mg Fe	0.1
0.11 mg Fe, 6.1 μg Au	6.3
0.10 mg Sn (as $SnCl_2$)	0.8

Throughout the present investigation the experiments were carried out at room temperatures ranging from 11° to 21° C. In this range the temperature does not seem to have a marked effect on the rhodamine B-benzene extraction.

Separation of Gold

Sandell[6] isolated trace quantities of gold by precipitation with stannous chloride using tellurium as a collector. *MacNulty* and *Woollard*[1] adopted this procedure prior to the photometric determination, without studying the behaviour of other elements in the precipitation process. From the discussion above, a reducing agent other than stannous chloride is considered safer. Sulphur dioxide alone is not a very suitable reagent when iron and other reducible substances are present in the sample. Sulphurous acid and hydrazine hydrochloride were tried for precipitation of gold from 3 *N* hydrochloric acid solution in the presence of 1 mg of tellurium (IV) (Table III). The procedure for the precipitation is based on the standard technique for determination of tellurium[7]. It is seen that one hour is sufficient for complete digestion of the precipitate. Filtration immediately after precipitation was not tried.

In the evaporation of the *aqua regia* solution of the tellurium precipitate, *Sandell*[6] directed attention to a possible thermal decomposition of chlorauric acid, and he suggested moistening the residue with a minute amount of *aqua regia* and allowing this to evaporate at room temperature. In the present investigation, when the *aqua regia* treatment of the residue

was omitted, apparent recovery of gold was about 90%. Thus the *aqua regia* treatment proved necessary. A minute amount of *aqua regia* carried into the final solution did no harm in the rhodamine B-benzene extraction.

Results obtained in applying the proposed method in the presence of other metals are collected in Table IV. Corrections were applied for reagent blanks after adding the elements in question. The blank values were not increased appreciably by these elements. Of the elements studied, silver, lead, and bismuth were as nitrates. Ammonium molybdate and sodium tungstate were used. Other metals were in the form of chloride. In the presence of iron or copper, the formation and coagulation of tellurium precipitate was slow, nevertheless the recoveries of gold were satisfactory if the precipitate was allowed to stand for one hour. It is seen that antimony, gallium, thallium, and tungsten do not interfere with the determination for gold. The recoveries of gold in Table IV are within 8% of the theoretical value.

Table III. Precipitation of gold with sulphurous acid and hydrazine hydrochloride

Digestion of precipitate hr.	Au taken μg	Au found μg	
1	4.9	5.0,	4.9
1	9.8	9.5,	9.5
4	2.4	2.2,	2.3
4	4.9	4.9,	5.2
4	9.8	9.7,	9.8

Silicate Ores

The choice of the method for decomposition of ores is somewhat arbitrary. Other methods which might have been investigated include *Doring*'s method, based on the extraction of gold with bromine and ether, and colorimetry by making use of colloidal gold reduced by stannous chloride.

Table IV. Determination of gold after co-precipitation with tellurium (4.9 μg of gold was taken)

Addition	Au found, μg
1.0 mg Ag, 1.0 mg Pt	4.8, 4.9
10 mg Cu, 10 mg Ni	4.7, 4.8
0.99 mg Sb (III)	5.3, 5.3
10 mg Zn, 1.0 mg Hg (II)	5.0, 4.8
51 mg Al, 1.1 mg Ga	4.9, 5.1
10 mg Sn (II)	4.5, 5.0
10 mg Pb, 1.0 mg Bi, 1.0 mg Mo, 1.0 mg W	4.9, 5.3
10 mg P (as KH_2PO_4), 1.0 mg As (III)	4.9, 5.1
1.0 mg Tl (I)	4.9, 4.7
100 mg Fe (III)	4.7, 4.7, 5.1, 5.0

The proposed procedure was applied to silicate ores (Table V). The fire assay values* are the averages of duplicate analyses. Because the chemical compositions of these ores are not known, a qualitative spectrographic analysis was made with a medium quartz spectrograph (Shimadzu QF 60). In Table VI, signs +++, ++, and + indicate a rough measure of intensity of persistent or ultimate lines. Signs ± and — indicate that the lines are faintly visible and invisible respectively.

In Table V the difference between the fire assay and the photometric values is within 8%. It may be concluded that neither the major nor the minor constituents of these ores interfere with the determination of gold.

Table V. Determination of gold in silicate ores

Sample No.	Au, p.p.m.			Ag, p.p.m. (Fire assay)
	Fire assay	Present work		
103	7.4	7.2*,	7.8*	71
105	13.3	12.8*		260
202	33.8	33.5**,	35.5**	167
254	44.8	41.5**,	43.5**	1331

* Determination on $^1/_2$ aliquot of 1 g-sample solution.
** Determination on $^1/_5$ aliquot of 1 g-sample solution.

Table VI. Qualitative spectrographic analysis of ores

Sample No.	103	105	202	254
Al	+	++	+++	+++
Mg	++	++	+++	+++
Ca	++	++	++	±
Fe	+	+	++	+
Mn	+	+	++	±
Cu	+	+	+	+
Zn	—	±	+	+
Sb	—	±	+	±
Pb	—	+	+	+
Sn	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—
As	—	—	±	±

Acknowledgment

The author is indebted to Mr. *K. Nishimura* and Mr. *F. Aoki* for providing fire-assayed ore samples, and to Mrs. *K. Naka* for spectrographic analysis. Thanks are due to Dr. *T. Shigematsu* and Dr. *R. Kuroda* for valuable advice.

* The author is indebted to Mr. *R. Yamamoto*, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., for the analyses.

Summary

A procedure is described for the spectrophotometric determination of 1–10 μg of gold by making use of the benzene extraction of rhodamine B chloraurate.

Gold was isolated by reduction with sulphurous acid and hydrazine hydrochloride in the presence of tellurium which acted as a collector. Traces of gold can be determined in the presence of antimony, gallium, iron, platinum, thallium, and other elements.

The procedure was successfully applied to silicate ores.

Zusammenfassung

Ein Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung von 1 bis 10 μg Gold wird beschrieben, das auf der Extraktion des Rhodamin-B-Chloraurates mit Benzol beruht. Das Gold wird durch Reduktion mit schwefeliger Säure und Hydrazinhydrochlorid unter Verwendung von Tellur als Spurenfänger isoliert. Goldspuren lassen sich in Gegenwart von Antimon, Gallium, Eisen, Platin, Thallium und anderen Elementen bestimmen.

Das Verfahren wurde mit Erfolg auf Silikaterze angewendet.

Résumé

Description d'une technique permettant la détermination spectrophotométrique de 1 à 10 μg d'or par l'emploi d'une extraction benzénique du chloroaurate de rhodamine B.

L'or a été isolé par réduction par l'acide sulfureux et le chlorhydrate d'hydrazine en présence de tellure faisant fonction de collecteur. On peut déterminer des traces d'or en présence d'antimoine, de gallium, de fer, de platine et d'autres éléments.

La technique a été appliquée avec succès à des minerais silicatés.

References

[1] *B. J. MacNulty* and *L. D. Woollard*, Analyt. Chim. Acta **13**, 154 (1955).

[2] *M. Shima*, Bunseki Kagaku (Japan Analyst) **2**, 96 (1953).

[3] *H. Onishi*, Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 567 (1957).

[4] *H. Onishi* and *E. B. Sandell*, Analyt. Chim. Acta **13**, 159 (1955).

[5] *B. J. MacNulty* and *L. D. Woollard*, Analyt. Chim. Acta **13**, 64 (1955).

[6] *E. B. Sandell*, Analyt. Chemistry **20**, 253 (1948).

[7] *V. Lenher* and *A. W. Homberger*, J. Amer. Chem. Soc. **30**, 387 (1908); *W. F. Hillebrand*, *G. E. F. Lundell*, *H. A. Bright*, and *J. I. Hoffman*, Applied Inorganic Analysis, 2nd Ed. New York: Wiley. 1953. p. 337.

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest

Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. V*

Bestimmung der Alkoholtension von Äthanol-Wasser-Perchlorsäure-Lösungen

Von

E. Schulek, J. Trompler und E. Pungor

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. April 1958)

In früheren Mitteilungen[1–4] beschrieben wir das von uns in Vorschlag gebrachte, neue, chemisch-analytische Dampfraumuntersuchungsverfahren. Unter anderem bestimmten wir die Alkoholtension von Alkohol-Wasser-Gemischen[3], ergänzten diese Messungen mit anderen Bestimmungen physikalischer Konstanten (unter Vergleich der Literaturangaben) und fügten einige Bemerkungen über Verhalten und Struktur der Systeme Alkohol-Wasser zu.

Der Gedanke lag nahe, den Einfluß gelöster Stoffe auf die Alkoholtension der Alkohol-Wasser-Gemische zu untersuchen. Über unsere diesbezüglichen Ergebnisse wollen wir im Rahmen dieser Arbeit berichten. Untersucht wurde das System Äthanol-Wasser-Perchlorsäure. Perchlorsäure wurde gewählt, um die Analyse des Dampfraumes ohne Komplikationen, das heißt ohne Abänderung des chemischen Meßverfahrens durchführen zu können. Das will natürlich nicht heißen, daß Alkohol-Systeme mit flüchtigen Zusatzstoffen nicht gemessen werden können. Perchlorsäure wählten wir auch, weil deren Löslichkeit in Alkohol-Systemen beträchtlich ist. Es darf angenommen werden, daß in den von uns hergestellten Versuchslösungen keine Esterbildung auftrat.

Zur Herstellung der Versuchslösungen wurde 96%iger, durch Destillation gereinigter Äthylalkohol und 60%ige Perchlorsäure p. a. (Merck) verwendet. Die berechneten Stoffmengen wurden mit einer Genauigkeit

* Die Mitteilungen I bis IV erschienen unter dem Titel: „Neue Wege in der Gasanalyse"[1–4].

von 0,01 g auf der Laboratoriumswaage abgewogen und vermengt. Es wurden stets etwa 100 g Versuchslösung hergestellt. Zur Einfüllung in

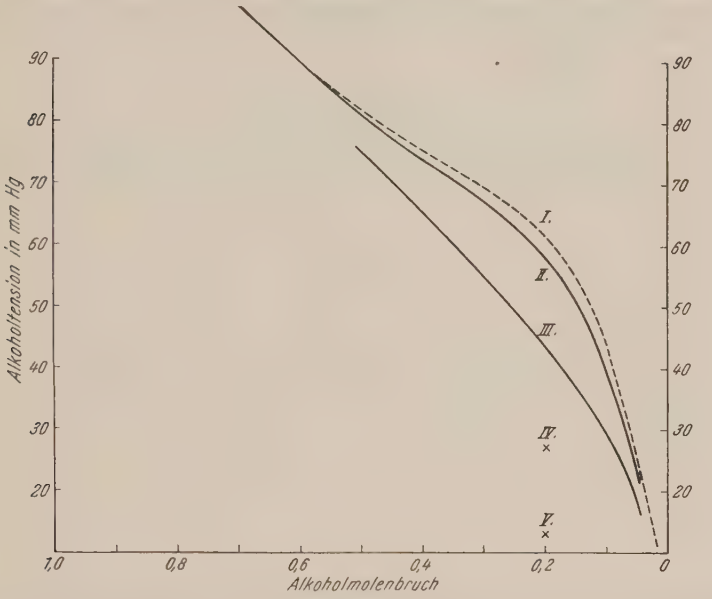


Abb. 1. Alkoholtension des Systems Äthanol-Wasser-Perchlorsäure; *I.* System Äthanol-Wasser, *II.* Perchlorsäuremolenbruch = 0,010, *III.* Perchlorsäuremolenbruch = 0,050, *IV.* Perchlorsäuremolenbruch = 0,100, *V.* Perchlorsäuremolenbruch = 0,150

den Dampfraumanalyseapparat benötigten wir 30 bis 40 ml. Der Rest wurde zur Viskositätsbestimmung verwendet. Die Probenahme und Analyse der Dampfanteile erfolgte auf die gleiche Weise, wie wir das

Tabelle 1. Alkoholtension des Systems Äthanol-Wasser-Perchlorsäure bei $t = 39{,}34°$ C, entspricht $1/T = 3{,}200 \cdot 10^{-3}$ °K^{-1}

Perchlorsäure		Äthanol		Alkoholtension p in mm Hg	log p
Molenbruch	g/g %	Molenbruch	g/g %		
0,010	4,96	0,050	11,41	23,33	1,3680
	4,64	0,100	21,35	39,47	1,5963
	4,11	0,200	37,49	57,78	1,7618
	3,68	0,300	50,81	67,30	1,8280
	3,05	0,500	70,10	81,89	1,9132
	2,61	0,700	83,80	99,57	1,9981
0,050	21,33	0,050	9,81	18,11	1,2579
	18,12	0,200	33,03	43,46	1,6381
	13,89	0,500	63,71	75,18	1,8761
0,100	31,55	0,200	28,75	27,03	1,4319
0,150	41,91	0,200	25,45	12,85	1,1090

bereits in unserer ersten Arbeit[1] ausführlich beschrieben haben. Der Alkoholdampf wurde auch in diesem Falle mit schwefelsaurer 0,1-n Bichromatlösung zur Reaktion gebracht, und der Chromsäureüberschuß jodometrisch gemessen.

Aus den Meßergebnissen berechneten wir den in Tabelle 1 angeführten Partialdruck des Äthanols. In Abb. 1 wurde der Tensionsverlauf graphisch dargestellt und zum Vergleich die in einer früheren Arbeit[3] mitgeteilte Kurve des binären Systems Äthanol-Wasser eingezeichnet. Der Verlauf

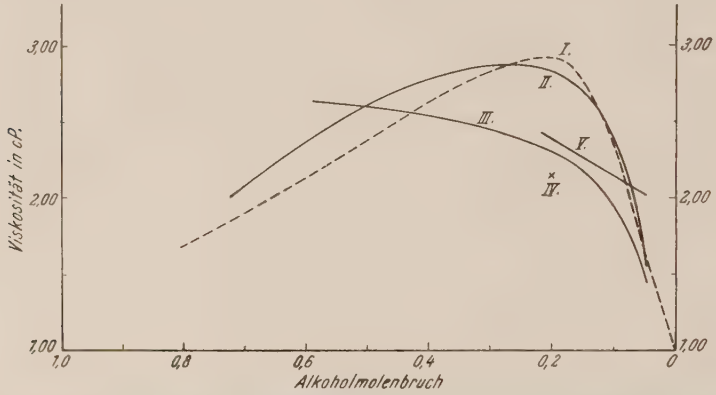


Abb. 2. Viskosität des Systems Äthanol-Wasser-Perchlorsäure; *I.* System Äthanol-Wasser, *II.* Perchlorsäuremolenbruch = 0,010, *III.* Perchlorsäuremolenbruch = 0,050, *IV.* Perchlorsäuremolenbruch = 0,100, *V.* Perchlorsäuremolenbruch = 0,150

der Kurven zeigt eindeutig, daß die Abweichung vom Raoultschen Gesetz im untersuchten Alkoholkonzentrationsbereich qualitativ gleichen Charakter besitzt, quantitativ aber eine geringere Alkoholtension über dem untersuchten ternären Systemen besteht. Dem Raoultschen Gesetz nach war eine solche Änderung zu erwarten.

Aus Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Viskosität von der Alkohol- und Perchlorsäurekonzentration zu entnehmen. Die Viskosität wurde mit dem Höpplerschen Viskosimeter bei 20° C bestimmt. Auch in diesem Falle wurde die entsprechende Kurve des binären Systems Äthanol-Wasser eingezeichnet. Die Viskositätsänderung zeigt im Gegensatz zum Tensionsverlauf kein qualitativ einheitliches Bild.

Zusammenfassung

Verfasser bestimmten mit Hilfe ihres neuen Dampfraumanalyseverfahrens die Alkoholtension über Äthanol-Wasser-Perchlorsäure-Lösungen und ergänzten diese Untersuchungen mit Viskositätsmessungen der flüssigen Phase.

Summary

With the aid of his new vapor space analytical method, the authors have determined the alcohol tension over ethanol-water-perchloric acid solutions, and supplemented these studies by viscosity measurements of the liquid phase.

Résumé

A l'aide de leur nouvelle technique d'analyse en chambre de vapeur, les auteurs déterminent la tension de vapeur de l'alcool sur des solutions éthanol-eau-acide perchlorique et complètent ces recherches par des mesures de viscosité de la phase liquide.

Literatur

[1] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1005.

[2] *E. Schulek* und *E. Pungor*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1120.

[3] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 85.

[4] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 52.

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest

Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. VI*

Bestimmung der Alkoholtension von Äthanol-Wasser-Rohrzucker-Lösungen

Von

E. Schulek, J. Trompler, Frau Lányi I. Konkoly Thege und E. Pungor

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. April 1958)

In dieser Arbeit sollen weitere Untersuchungsergebnisse auf dem Gebiete der Alkoholtensionsbestimmung ternärer Systeme behandelt werden. Bei unseren ersten diesbezüglichen Messungen wandten wir Äthanol-Wasser-Perchlorsäure-Gemische an und stellten fest, daß deren Alkoholtension erniedrigt ist. Es war von Interesse, den Einfluß auch solcher Komponenten zu untersuchen, die in absolutem Äthylalkohol unlöslich bzw. sehr wenig löslich sind. Unsere Wahl fiel auf den Rohrzucker auch deshalb, weil das System Äthanol-Wasser-Rohrzucker für die Genußmittelindustrie von Bedeutung sein könnte.

Die Versuchslösungen wurden aus durch Destillation gereinigtem, 96%igem Äthylalkohol und aus gereinigtem Rohrzucker hergestellt. Die Reinigung des Rohrzuckers erfolgte nach Behandlung mit Aktivkohle durch mehrfache Umkristallisation. Die Ausscheidung der Kristalle aus den gesättigten Zuckerlösungen wurde durch Zugabe von 96%igem Äthanol beschleunigt. Das so erhaltene Produkt wurde von der Mutterlauge getrennt, mit Äthanol gewaschen und anschließend bis zur Gewichtskonstanz bei 90° C getrocknet. Die Vermengung der Alkohol-, Wasser- und Rohrzuckeranteile erfolgte auf der Waage mit einer Genauigkeit von 0,01 g. Hergestellt wurden etwa 100 g Versuchslösung.

Die Füllung des Analyseapparates, die Probenahme und die Analyse des Dampfraumes erfolgte auf die gleiche Weise, wie wir das in unserer ersten Arbeit beschrieben haben[1]. Gearbeitet wurde mit 0,1-n Maßlösungen.

* V. Mitteilung s. Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 18.

Unsere Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in Abb. 1 graphisch dargestellt. Diese enthält auch die Tensionswerte des binären Systems Äthanol-Wasser[2]. Aus den Angaben der Tabelle und dem

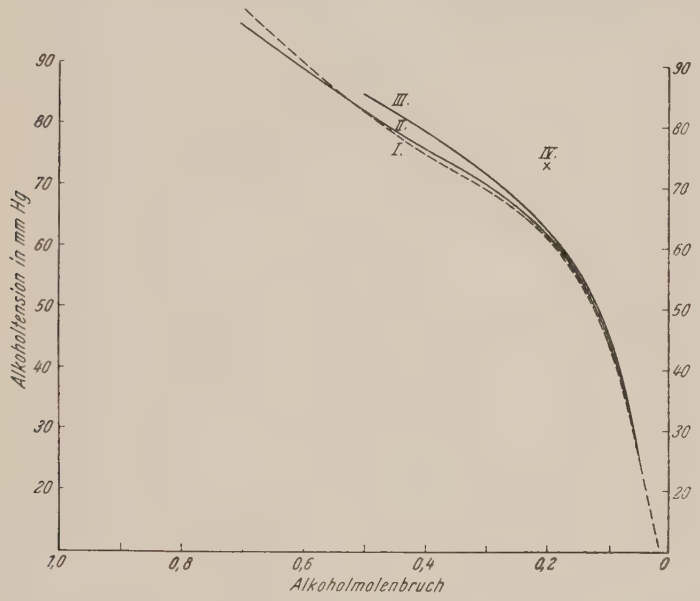


Abb. 1. Alkoholtension des Systems Äthanol-Wasser-Rohrzucker; *I.* System Äthanol-Wasser, *II.* Rohrzuckermolenbruch = 0,001, *III.* Rohrzuckermolenbruch = 0,010, *IV.* Rohrzuckermolenbruch = 0,050

Tabelle 1. Alkoholtension des Systems Äthanol-Wasser-Rohrzucker bei $t = 39{,}34°$ C, entspricht $1/T = 3{,}200 \cdot 10^{-3}$ °K^{-1}

Rohrzucker		Äthanol		Alkoholtension p in mm Hg	log p
Molenbruch	g/g%	Molenbruch	g/g%		
0,001	1,73	0,050	11,70	25,62	1,4085
	1,61	0,100	21,86	41,94	1,6226
	1,43	0,200	38,27	61,92	1,7918
	1,28	0,300	57,77	71,17	1,8523
	1,057	0,500	71,16	82,95	1,9188
	0,901	0,700	84,92	95,94	1,9820
0,010	15,10	0,050	10,20	25,88	1,4130
	14,22	0,100	19,21	45,40	1,6570
	12,75	0,200	34,11	62,24	1,7941
	11,52	0,300	46,68	71,73	1,8557
	9,66	0,500	65,33	85,12	1,9300
0,050	42,99	0,200	23,00	73,62	1,8670

Verlauf der Kurven ist zu sehen, daß der Tensionswert des ternären Systems größer ist, als der des binären. Dies steht im Gegensatz zu den Meßergebnissen am System Äthanol-Wasser-Perchlorsäure[3], da bei diesem eine Tensionserniedrigung eintrat.

Wir bestimmten auch die Viskosität der Äthanol-Wasser-Rohrzucker-Lösungen. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 2 graphisch dargestellt.

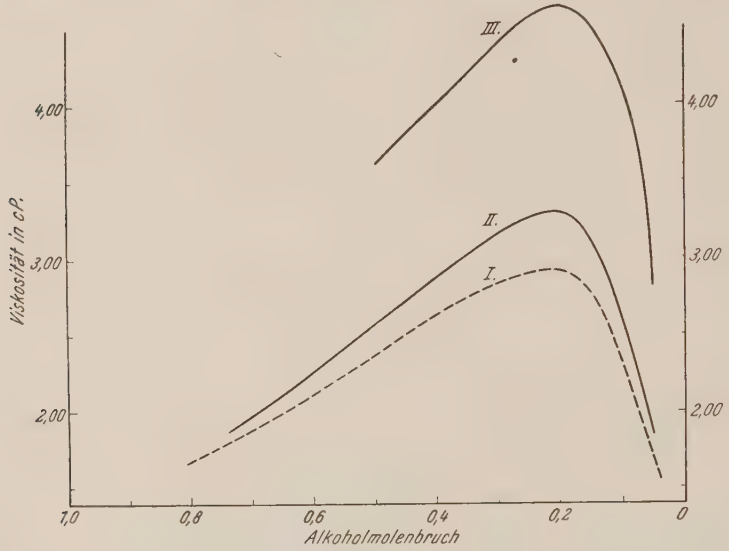


Abb. 2. Viskosität des Systems Äthanol-Wasser-Rohrzucker; *I.* System Äthanol-Wasser, *II.* Rohrzuckermolenbruch = 0,001, *III.* Rohrzuckermolenbruch = 0,010

Auch in diesem Falle zeichneten wir den Viskositätsverlauf des binären Systems Äthanol-Wasser ein[2]. Die Viskositätskurven des binären und des ternären Systems besitzen gleichen Charakter. Die Viskosität eines ternären Gemisches der Zusammensetzung: $n_{Alk.} = 0{,}200$, $n_{Zucker} = 0{,}050$ beträgt bei 20° C 26,79 c. P. Dieser Wert wurde nicht eingezeichnet.

Zusammenfassung

Verfasser bestimmten im weiteren Verlaufe ihrer Dampfraumanalysen die Alkoholtension über Äthanol-Wasser-Rohrzucker-Lösungen und ergänzten diese Untersuchungen mit Viskositätsmessungen der flüssigen Phase.

Summary

The vapor space analyses of the authors have been extended to the alcohol tension over ethanol-water-cane sugar solutions, and these studies have been supplemented by measurements of the viscosity of the liquid phase.

Résumé

Les auteurs, continuant leurs recherches, ont déterminé, à l'aide de leur technique d'analyse en chambre de vapeur, la tension de vapeur d'alcool sur les solutions éthanol-eau-sucre de canne et ont complété les résultats obtenus par des déterminations de viscosité de la phase liquide.

Literatur

[1] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1005.

[2] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 85.

[3] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 18.

Institut für anorganische und allgemeine Chemie (Laboratorium für Mikroanalyse), Technische Hochschule Wien

Eine Farbreaktion für Sulfation

Von

Herbert Weisz

(Eingegangen am 2. Mai 1958)

Als Grundlage für die hier zu beschreibende Reaktion dient ein schon lange bekannter Sulfatnachweis[1]: Bariumion gibt mit Natriumrhodizonat einen rotbraunen Niederschlag. Darauf einwirkendes Sulfation bewirkt nun durch Bildung von Bariumsulfat und Freisetzung von Rhodizonat eine Entfärbung dieses rotbraunen Tüpfelfleckes z. B. auf Papier. Es tritt also ein Farbübergang von Rotbraun nach Farblos bzw. Gelb (Farbe des Rhodizonations) ein. Ist nun die Sulfatmenge im Verhältnis zum Bariumrhodizonat sehr gering, sollen also sehr verd. Sulfatlösungen geprüft werden, so kann eine solche „Aufhellung" neben der überschüssigen intensiven Farbe des Bariumrhodizonates leicht übersehen werden.

Es wäre nun sicherlich von Vorteil, wenn statt der Farbaufhellung eine Farbänderung, womöglich eine Farbvertiefung zum Sulfatnachweis herangezogen werden könnte. Dazu kann folgende Reaktion dienen:

Es ist bekannt, daß Rhodizonat mit einer Reihe von Metallionen reagiert[2]; so z. B. liefert Silberion mit Rhodizonat einen blauvioletten bis schwarzen Niederschlag. Wenn man einen Bariumrhodizonat-Tüpfelfleck mit Silbernitratlösung antüpfelt, kann keine Farbänderung eintreten — vorausgesetzt, daß alles überschüssige Rhodizonat in geeigneter Weise entfernt wurde —, da das Rhodizonat an das Barium viel zu fest gebunden ist. Gibt man aber 1 Tropfen einer Sulfatlösung hinzu, so wird Bariumsulfat gebildet, Rhodizonat in Freiheit gesetzt und dieses kann mit dem nun gleichfalls anwesenden Silberion blauviolettes Silberrhodizonat bilden; dessen Färbung ist auch in sehr geringer Menge bereits neben dem rotbraunen überschüssigen Bariumrhodizonat ohne Schwierigkeit zu erkennen, das heißt also mit anderen Worten: die Reaktion ist sehr empfindlich. Hier liegt offenbar ein Beispiel einer Umsetzung vor, für die *Feigl* den Namen „Demaskierungsreaktion" vorgeschlagen hat.

Arbeitsweise

1 Tropfen einer etwa 0,1%igen Bariumnitratlösung wird auf Filterpapier getüpfelt und mit 1 Tropfen einer frisch bereiteten, etwa 0,1%igen Natriumrhodizonatlösung versetzt. Hernach bringt man abermals 1 Tropfen der Bariumnitratlösung mittels einer Kapillarpipette in die Mitte des Tüpfelfleckes und bindet damit alles überschüssige Natriumrhodizonat. Dies wird zur Sicherheit noch zweimal wiederholt. Schließlich trägt man noch 1 Tropfen einer 0,5%igen Silbernitratlösung gleichfalls mit der Pipette auf. Der Fleck muß rotbraun bleiben (Farbe des Bariumrhodizonates). Sodann tüpfelt man mit dem essigsauren Probetropfen an. Zumeist wird es sich ja wohl um eine angesäuerte Lösung des zur Anionenanalyse üblicherweise bereiteten Sodaauszuges handeln. Nach einigen Sekunden bis zu 1 Minute tritt je nach der Menge vorhandenen Sulfats eine mehr oder weniger intensive, deutlich sichtbare Verfärbung nach Blauviolett ein. So können noch 0,5 μg SO_4^{2-} nachgewiesen werden.

Halogenionen in höherer Konzentration stören dadurch, daß sie Silberion verbrauchen und daher kein Silberion mehr für die Reaktion mit dem durch das Sulfation freigesetzten Rhodizonat verfügbar ist. In diesem Falle tüpfelt man nach Zugabe des Probetropfens nochmals mit Silbernitratlösung an.

In gleicher Weise stört selbstverständlich auch Sulfidion. Hier kommt noch die dunkle Farbe des sich bildenden Silbersulfids hinzu, die jedoch ohne weiteres die Erkennung der blauvioletten Silberrhodizonatfärbung zuläßt. Im Falle höherer Sulfidkonzentrationen muß ebenfalls ein weiterer Tropfen Silbernitrat aufgebracht werden.

Chromat und Phosphat stören nicht.

Sulfit stört, da es in höheren Konzentrationen die Rhodizonate sowohl des Bariums als auch des Silbers entfärbt. Dies kann dadurch verhindert werden, daß man zum Probetropfen Formaldehyd zufügt.

Zusammenfassung

Zum Nachweis von Sulfat wird die an sich bekannte Reaktion mit Bariumrhodizonat benützt, wobei jedoch das in Freiheit gesetzte Rhodizonat mit Silberion ein blauviolettes Silberrhodizonat bildet. Durch die Farbänderung von Rotbraun nach Blau ist die Reaktion sehr empfindlich. Störungen durch höhere Konzentrationen von Halogenionen, Sulfid oder Sulfit können ausgeschaltet werden. Chromat und Phosphat stören nicht.

Summary

Sulfate is detected by using the known reaction with barium rhodizonate, but the rhodizonate set free forms a blue-violet silver rhodizonate with silver ion. The reaction is extremely sensitive because of the color change

from red-brown to blue. Interferences by higher concentrations of halogen ions, sulfide, or sulfite can be eliminated. Chromate and phosphate do not interfere.

Résumé

Emploi de la réaction connue du rhodizonate de baryum sur les sulfates pour l'identification de ces derniers: le rhodizonate libéré donne avec les ions argent un rhodizonate d'argent bleu-violet. Le changement de couleur du brun-rouge au bleu rend la réaction très sensible. Les perturbations par les ions halogénures, sulfures ou sulfites peuvent être éliminées. Les chromates et les phosphates ne gênent pas.

Literatur

[1] *G. Gutzeit*, Helv. Chim. Acta **12**, 736 (1929); s. auch *F. Feigl*, Spot Tests, 4. Aufl. I. Band. Amsterdam: Elsevier. 1954. S. 289.

[2] *F. Feigl* und *H. A. Suter*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 840 (1942).

Institut für anorganische und allgemeine Chemie (Laboratorium für Mikroanalyse), Technische Hochschule Wien

Zum Nachweis von Barium und Strontium in einem Tropfen

Von

Herbert Weisz

(Eingegangen am 2. Mai 1958)

Das zum Nachweis von Barium und Strontium meist verwendete Reagens ist wohl Natriumrhodizonat[1], das mit beiden Ionen rotbraune Niederschläge liefert. Die Unterscheidung zwischen Bariumrhodizonat und Strontiumrhodizonat erfolgt bekanntlich in der Weise, daß mit verd. Salzsäure (1 : 20) angetüpfelt wird; während das Strontiumrhodizonat leicht löslich ist, wird das Bariumrhodizonat durch diese Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in ein hellrotes, saures Bariumrhodizonat übergeführt. Will man andererseits Strontium in Gegenwart von Barium nachweisen, so stellt man durch Tüpfeln auf Kaliumchromatpapier die Chromate der beiden Ionen her, von denen dann nur mehr das Strontiumchromat mit Rhodizonat reagiert, während das Barium durch diese Behandlung gegen Rhodizonat maskiert wurde.

Zum Nachweis von Barium und Strontium werden also 2 Tropfen benötigt. Die vorliegende Arbeit soll zeigen, daß der Nachweis dieser beiden Erdalkalimetalle auch in einem einzigen Tropfen ohne Trennung möglich ist.

Gelegentlich einer Arbeit über einen Sulfatnachweis[2] wurde gefunden, daß Bariumrhodizonat mit einer Silbernitratlösung nicht reagiert, da offenbar sein Löslichkeitsprodukt zu klein ist, während andererseits Strontiumrhodizonat mit Silberion blauviolettes Silberrhodizonat bildet; eine Reihe anderer Reaktionen der Rhodizonate des Bariums und Strontiums zeigen bekanntlich gleichfalls, daß das Rhodizonat des Bariums weniger löslich ist als das des Strontiums. Wenn daher Barium- und Strontiumrhodizonat mit einer Silbernitratlösung angetüpfelt werden, nachdem vorher das überschüssige Rhodizonat in geeigneter Weise entfernt wurde, wird nur das Strontiumrhodizonat eine Farbänderung nach Blauviolett zeigen, während das Bariumrhodizonat unverändert rotbraun bleibt.

Um nun neben Strontium auch Barium nachweisen zu können, mußte ein Weg gefunden werden, sowohl das blauviolette Silberrhodizonat als auch eventuell nicht umgesetztes Strontiumrhodizonat so zu entfärben, daß die rotbraune Färbung des Bariumrhodizonates unverändert erkennbar bleibt. Dies gelingt durch Antüpfeln mit Ammoniumoxalatlösung und Räuchern über Ammoniak: während Strontiumrhodizonat durch Bildung von Strontiumoxalat entfärbt und dabei Rhodizonat in Freiheit gesetzt wird, bleibt das weit stabilere, unlöslichere Bariumrhodizonat intakt. Dies könnte übrigens auch an Stelle der Behandlung mit verd. Chlorwasserstoffsäure (1 : 20) zur Unterscheidung von Barium- und Strontiumrhodizonat allein herangezogen werden. Durch die Einwirkung von Ammoniumoxalat und Räuchern über Ammoniak wird auch Silberrhodizonat entfärbt (Bildung von Silberamminsalz) und es hinterbleibt der rotbraune Bariumrhodizonatniederschlag, der nach dem Spülen unter der Wasserleitung (zur Entfernung des gelben Rhodizonates) gut sichtbar ist, wenn Barium im Probetropfen vorhanden war.

Arbeitsweise

Der essigsaure Probetropfen wird auf Filterpapier aufgebracht und mit einer frisch bereiteten 0,1%igen Lösung von Natriumrhodizonat angetüpfelt. Eine rotbraune Färbung zeigt bekanntlich Barium oder Strontium oder beide an. Sodann wird zur Entfernung der überschüssigen Rhodizonatlösung mittels einer Kapillarpipette zweimal nacheinander je 1 Tropfen verd. Essigsäure (1 : 2) zentral aufgetragen. Schließlich tüpfelt man mit einer 1%igen Silbernitratlösung an und bringt nochmals 1 Tropfen der verd. Essigsäure auf. Der Tüpfelfleck erscheint nach einigen Sekunden mehr oder weniger intensiv blauviolett gefärbt, falls Strontium vorhanden war. Bei Abwesenheit von Strontium bleibt die rotbraune Färbung des Bariumrhodizonatniederschlages unverändert.

Sodann wird mit einer 2%igen Ammoniumoxalatlösung angetüpfelt und kurz über Ammoniak geräuchert. Nach gründlichem Spülen unter der Wasserleitung hinterbleibt ein rotbrauner Fleck von Bariumrhodizonat, falls Barium vorhanden war.

So konnten etwa 0,3 μg Sr neben der zehnfachen Menge Barium und etwa 0,5 μg Ba neben der zehnfachen Menge Strontium nachgewiesen werden. Bei höheren Konzentrationen ist das Grenzverhältnis naturgemäß günstiger.

Zusammenfassung

Der Nachweis von Barium und Strontium in 1 Tropfen wird so durchgeführt, daß zunächst in bekannter Weise die Rhodizonate der beiden Ionen hergestellt werden. Diese werden mit einer Silbernitratlösung angetüpfelt. Nur das Strontiumrhodizonat bildet dabei blau-

violettes Silberrhodizonat, während das Bariumrhodizonat unverändert bleibt. Sodann wird der gleiche Fleck mit Ammoniumoxalatlösung getüpfelt und über Ammoniak geräuchert. Dadurch wird sowohl das Silberrhodizonat als auch das eventuell nicht umgesetzte Strontiumrhodizonat entfärbt, während rotbraunes Bariumrhodizonat unverändert zurückbleibt.

Summary

The detection of barium and strontium in one drop is accomplished by first forming the rhodizonates of the two ions in the usual fashion. These precipitates are then spotted with a solution of silver nitrate. Only the strontium rhodizonate yields the blue-violet silver rhodizonate, whereas the barium rhodizonate remains unchanged. The same fleck is then spotted with ammonium hydroxide solution and fumed over ammonia. The silver rhodizonate as well as any unreacted strontium rhodizonate is decolorized by this treatment while the red-brown barium rhodizonate remains unchanged.

Résumé

On peut effectuer l'identification du baryum et du strontium dans une goutte de solution en préparant d'abord de façon connue les rhodizonates des deux ions. On les traite ensuite par essais à la touche avec une solution de nitrate d'argent. Le rhodizonate de strontium, seul, donne lieu à formation de rhodizonate d'argent bleu-violet tandis que le rhodizonate de baryum reste inaltéré. Le même essai est ensuite traité à la touche avec une solution d'ammonium, puis exposé aux vapeurs d'ammoniaque. Il se produit une décoloration, tant du rhodizonate d'argent que du rhodizonate de strontium qui, éventuellement, n'a pas été transformé, tandis que le rhodizonate de baryum brun-rouge reste inaltéré.

Literatur

[1] *F. Feigl*, Spot Tests, 4. Aufl., I. Band. Amsterdam: Elsevier. 1954. S. 203, 206.

[2] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 26.

Institut für anorganische und allgemeine Chemie (Laboratorium für Mikroanalyse), Technische Hochschule Wien

Zum Nachweis von Calciumion

Von

Herbert Weisz

(Eingegangen am 2. Mai 1958)

Der gelbe, alkohollösliche Farbstoff Alizarin bzw. sein wasserlösliches Derivat Alizarinsulfosäure (Alizarin S) wird schon lange als Reagens für Zirkonium benützt; beide bilden mit Zirkonium einen säurebeständigen rotvioletten Farblack[1].

Dieser kann seinerseits wieder zu einer empfindlichen Nachweisreaktion für Fluorion verwendet werden: Zirkonium bildet mit Fluorion das komplexe Anion $[ZrF_6]^{2-}$ und wird dadurch dem Zirkonalizarin-Farblack entzogen, somit gegen Alizarin maskiert; dadurch verschwindet die rotviolette Färbung und es tritt Aufhellung nach Gelb ein, der Eigenfarbe des Alizarins[2].

Eine solche Zirkoniumfluorid-Alizarin-Lösung kann ihrerseits nun wiederum, wie wir fanden, sehr gut zu einem empfindlichen Calciumnachweis herangezogen werden, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Wird nämlich zu einer solchen durch Fluorion entfärbten Lösung von Zirkoniumalizarinat Calciumion zugefügt, so wird — falls die Lösung nicht zu sauer ist — das Fluor dem Zirkoniumfluoridkomplex durch Bildung von Calciumfluorid entzogen, das Zirkonium wird dadurch frei, also demaskiert und kann nunmehr mit dem Alizarin unter Bildung des Farblackes reagieren, die gelbe Lösung wird also intensiv rotviolett.

Bereitung der Reagenslösung

0,1 g Alizarin S werden in 100 ml H_2O gelöst. Man fügt etwa 20 Tropfen einer 0,2%igen Lösung von $ZrO(NO_3)_2$ hinzu, wodurch sich der rotviolette Farblack bildet. Sodann fügt man so lange tropfenweise 1%ige Natriumfluoridlösung hinzu, bis alles Zr in das komplexe Zirkoniumfluorid-Anion

übergeführt ist, bis die Lösung also wieder die gelbe Farbe des Alizarins zeigt. Eine solche Lösung ist längere Zeit haltbar. Man vermeide einen größeren Fluoridüberschuß, da dieser natürlich die Empfindlichkeit der Reaktion herabsetzt.

Tüpfelt man nun einen schwach essigsauren Probetropfen auf Tüpfelpapier oder auf der Tüpfelplatte mit 1 Tropfen dieser Reagenslösung an, so tritt Rotviolettfärbung ein, wenn Calcium vorhanden ist. 0,5 μg Ca geben bereits eine deutliche Reaktion. Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß überschüssiges Reagens durch den in diesem enthaltenen Überschuß an Fluorid selbstverständlich diese Färbung wieder zum Verschwinden bringen kann.

Da aber auch Barium und Strontium schwer lösliche Fluoride zu bilden vermögen, geben sie, wenn auch mit viel geringerer Empfindlichkeit, die gleiche Reaktion. Um daher diese Reaktion für Calcium mit Vorteil verwenden zu können, mußte ein Weg gefunden werden, sie neben Barium und Strontium spezifisch zu machen. Dies war um so mehr von Interesse, da die kürzlich aus unserem Laboratorium veröffentlichte Arbeit über den Nachweis von Barium und Strontium in 1 Tropfen[3] zusammen mit diesem Calciumnachweis einen bequemen Weg zur qualitativen Prüfung der Gruppe der Erdalkalimetalle im Gang der systematischen Analyse ermöglichen würde. Es mußte also getrachtet werden, Barium und Strontium gegen die Reaktion mit Zirkoniumfluorid-Alizarin-Lösung zu maskieren.

Es wurde gefunden, daß dazu die Sulfate bestens geeignet sind: während Calciumsulfat reagiert, geben Barium- und Strontiumsulfat keine Reaktion. Dies wird sofort erklärlich, wenn man die Löslichkeiten der Fluoride und der Sulfate der drei Erdalkalimetalle betrachtet: während von den drei Fluoriden das Calciumfluorid das bei weitem am schwersten lösliche ist, liegen die Verhältnisse bei den Sulfaten gerade umgekehrt; hier ist das Calciumsulfat das weitaus wasserlöslichste, während Barium- und Strontiumsulfat nur sehr wenig löslich sind. Werden nun die drei Sulfate mit der Reagenslösung versetzt, so reicht die in Lösung gegangene Menge an Calciumsulfat sehr wohl aus, das Löslichkeitsprodukt des Calciumfluorids (das ja von den dreien das kleinste ist) zu überschreiten; die in Lösung gegangenen Mengen an Barium- bzw. Strontiumsulfat aber sind viel zu klein, um in gleicher Weise die Löslichkeitsprodukte der beiden entsprechenden Fluoride zu erreichen.

Darüber hinaus ist es sehr einfach, diese Erdalkalisulfate zu erhalten: man braucht ja nur etwa die im Analysengang wie üblich als Carbonate abgeschiedenen Erdalkalimetalle mit Schwefelsäure abzurauchen, was bei den in der Mikroanalyse üblichen kleinen Mengen in wenigen Minuten durchgeführt werden kann.

Arbeitsweise

Eine kleine Menge der Erdalkalicarbonate oder 1 Tropfen der in Essigsäure gelösten Carbonatfällung dieser Gruppe wird auf einem Mikroplatintiegeldeckel, in einem Mikroporzellantiegel oder auch in der Öse eines Platindrahtes mit 1 Tropfen 2-n Schwefelsäure versetzt und über der Flamme eines Mikrobrenners bis zum Verschwinden der SO_3-Nebel erwärmt, dann für einige Augenblicke geglüht. Sodann läßt man erkalten und fügt 1 Tropfen Reagenslösung hinzu. Nach einiger Zeit (1 bis 3 Minuten) tritt Rotfärbung ein, falls Calcium vorhanden war. So kann noch 1 μg Calcium mit Sicherheit nachgewiesen werden. Barium und Strontium stören dabei auch in großem Überschuß nicht, da ja die Menge des in Lösung gegangenen Barium- bzw. Strontiumsulfats unabhängig ist von der Menge des Bodenkörpers.

Somit ist die Analyse der Gruppe Barium—Strontium—Calcium sehr einfach in folgender Weise auszuführen:

Der Carbonatniederschlag der drei Erdalkalimetalle wird in Essigsäure gelöst. 1 Tropfen davon wird auf Papier mit Natriumrhodizonatlösung angetüpfelt und auf Barium und Strontium wie früher beschrieben geprüft[3]. Ein zweiter Tropfen wird in einem Mikrotiegel mit 1 Tropfen 2-n Schwefelsäure abgeraucht und wie oben geschildert auf Calcium geprüft.

Unterscheidung von Leitungswasser und dest. Wasser

Die beträchtliche Empfindlichkeit der eben beschriebenen Reaktion sowie der deutlich sichtbare Farbumschlag von Gelb nach Rotviolett legen es nahe, diese Reaktion zu einer bequemen und raschen Unterscheidung von dest. Wasser und calciumhaltigem Leitungswasser heranzuziehen.

In einer Mikroeprouvette oder in der Vertiefung einer Tüpfelplatte werden einige Tropfen des zu prüfenden Wassers mit einem kleinen Tröpfchen Reagenslösung versetzt. Leitungswasser wird dadurch sofort rot gefärbt, während dest. Wasser die hellgelbe Farbe einer stark verd. Alizarinlösung zeigt.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Calciumreaktion beschrieben, die darauf beruht, daß eine Lösung von komplexem Zirkoniumfluorid und Alizarin S mit Calcium in der Weise reagiert, daß das Fluor dem Zirkoniumkomplex entzogen und dadurch das Zirkonium demaskiert wird; dieses reagiert dann mit dem Alizarin unter Bildung des rotvioletten Zirkoniumalizarin-Farblackes. Da Barium und Strontium die gleiche Reaktion geben, müssen diese beiden maskiert werden, was in sehr einfacher Weise dadurch geschehen kann, daß alle drei Erdalkalimetalle in Sulfate übergeführt werden; während Barium- und Strontiumsulfat wegen ihrer geringen

Löslichkeit nicht mehr reagieren, gibt Calciumsulfat eine sehr deutliche Rotviolettfärbung bereits in Mengen von 1 μg Ca. Diese Reaktion kann auch zu einer sehr einfachen Unterscheidung von calciumhaltigem Leitungswasser und dest. Wasser verwendet werden.

Summary

A new reaction for calcium is described, based on the fact that a solution of complex zirconium fluoride and alizarin S reacts with calcium in such manner that the fluorine is withdrawn from the zirconium complex and the zirconium is consequently demasked. The latter then reacts with the alizarin to produce the red-violet zirconium-alizarin color lake. Since barium and strontium give the same reaction, they must be sequestered, which is readily accomplished by converting all three alkaline earth ions into sulfates. Because of their slight solubility, the barium and strontium sulfates no longer react with the reagent solution, whereas calcium sulfate gives a distinct red-violet coloration even in amounts as small as 1 μg Ca. This reaction can also be applied as a simple means of distinguishing between calciferous tap water and distilled water.

Résumé

Description d'une nouvelle réaction d'identification du calcium, reposant sur la réaction d'une solution de fluorure de zirconium complexe et d'alizarine S au cours de laquelle le fluor est soustrait de son complexe au zirconium de telle sorte que ce dernier, libéré, réagit sur l'alizarine avec formation de la laque violet-rouge de zirconium-alizarine. Le baryum et le strontium donnant lieu à la même réaction, on doit masquer ces deux constituants, ce qui peut être réalisé de façon très simple en combinant les trois métaux alcalino-terreux sous forme de sulfate; tandis que les sulfates de baryum et de strontium ne réagissent plus du fait de leur très faible solubilité, le sulfate de calcium donne une coloration violet-rouge très nette à partir de quantités de 1 μg Ca. Cette réaction peut être également utilisée pour différencier de façon très simple l'eau distillée d'une eau de robinet contenant du calcium.

Literatur

[1] *J. H. de Boer*, Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); s. auch *F. Feigl*, Spot Tests, 4. Aufl., I. Band. Amsterdam: Elsevier. 1954. S. 190.

[2] *F. Feigl*, l. c. S. 252.

[3] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 26.

Aus dem Institut für anorganische und allgemeine Chemie (Laboratorium für Mikroanalyse), Technische Hochschule Wien

Ringofen-Tüpfelkolorimetrie mit Hilfe einer Silbersulfid-Standardskala

Von

Herbert Weisz, Milenko B. Ćelap* und Vladimir V. Almažan**

(Eingegangen am 2. Mai 1958)

Gelegentlich der Veröffentlichung über die Anwendung der Ringofenmethode in der Tüpfelkolorimetrie[1] hat der eine von uns *(H. W.)* beim Beispiel der Bestimmung des Kupfers als Sulfid darauf hingewiesen, daß es möglich sein müßte, eine Standardskala herzustellen, die für eine größere Anzahl Ionen verwendet werden kann. Zahlreiche Metallionen können im Ring als Sulfide gefällt werden. Durch Baden in Silbernitratlösung wird der Niederschlag in eine äquivalente Menge Silbersulfid umgewandelt, da das Silbersulfid wesentlich weniger löslich ist als die meisten anderen Metallsulfide. Eine weitere Möglichkeit bestünde darin, daß man das zu bestimmende Metallion zuerst durch eine äquivalente Menge Silberion ersetzt und dieses dann als Sulfid fixiert (Beispiel: $Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \rightarrow Ag_2S$). In beiden Fällen wird letztlich das zu bestimmende Ion durch die äquivalente Menge Silbersulfid ersetzt und diese kann mit einer Silbersulfid-Standardskala verglichen werden. Um möglichst gleichartige Bedingungen zu erhalten, ist es zweckmäßig, die Standardskala nicht direkt aus einer Standard-Silberlösung herzustellen, sondern ebenfalls auf dem Umweg über ein Metallsulfid; wir haben als Standard eine Kupferlösung bekannten Gehaltes verwendet, da wir damit die meisten Erfahrungen haben und außerdem Kupfer selbst auf diesem Wege sehr gute Resultate gibt. Selbstverständlich kann prinzipiell auch jedes andere Metall als Standardsubstanz herangezogen werden.

* Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, Studentski trg 1, Beograd.

** Laboratory of Chemistry, Faculty of Mining-Geology, University of Belgrade, Djusina 7, Beograd.

Es liegt auf der Hand, daß äquivalente Lösungen die gleiche Menge Silbersulfid und damit Ringe gleicher Farbintensität geben.

Zur Bestimmung der einzelnen Metalle wird nun so verfahren, daß immer drei Ringe aus einer geeigneten Anzahl von Probetropfen hergestellt werden, das Metallion in diesen Ringen als Sulfid fixiert und dieses dann durch Behandeln mit Silbernitratlösung in die äquivalente Menge Silbersulfid umgewandelt wird. Diese drei Ringe werden nun mit der Silbersulfid-Standardskala verglichen und so der „Kupferwert" — wie wir ihn nennen wollen — ermittelt, das heißt also die Konzentration der Probelösung wird so errechnet, *als ob* es sich um eine Kupferprobelösung handelte. Dieser „Kupferwert" wird dann mit einem entsprechenden Faktor multipliziert, der sich aus den Äquivalentgewichten des Kupfers einerseits und des zu bestimmenden Metalls andererseits berechnen läßt. Tabelle 1 gibt eine Reihe solcher Umrechnungsfaktoren, bezogen auf Kupfer als Standardmetall.

Tabelle 1. Umrechnungsfaktoren, Cu^{2+} als Standardsubstanz

Ion	Faktor	Ion	Faktor
Cu^{2+}	1,000	$Mo^{(VI)}$	0,503
Cd^{2+}	1,768	Co^{2+}	0,927
Pb^{2+}	3,259	Ni^{2+}	0,923
Bi^{3+}	2,190	Zn^{2+}	1,028
As^{3+}	0,785	Mn^{2+}	0,864
$Sb^{(III-V)}$	0,955	Fe^{3+}	0,585
Sn^{4+}	0,933	CrO_4^{2-} als Cr gerechnet	0,818

Bezüglich der Einzelheiten der Ringofentechnik und des Vergleiches der Probenringe mit der Standardskala sei auf die eingangs erwähnte Publikation verwiesen[1].

Die Vorteile einer derartigen „Universal-Standardskala" liegen auf der Hand: nur mehr eine Skala ist nötig, die Silbersulfidskala ist sehr gut haltbar, die braun-schwarze Farbtönung des Silbersulfids ist leicht vergleichbar, außerdem könnte man eine solche Skala vielleicht durch Druck reproduzieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu zeigen, wieweit derartige Pläne realisierbar sind.

Herstellung der Standardskala

1, 2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen einer Kupfer-Standardlösung (0,1 mg Cu/ml) werden auf dem Ringofen mit Wasser (dem auf 20 ml 1 Tropfen HCl zugefügt wurde) in die Ringzone gewaschen und getrocknet. Als Filterpapier verwendeten wir Schleicher & Schüll Nr. 589[2], 5,5 cm Durchmesser,

Weißband. Die Tropfengröße betrug etwa 1,5 μl. Es ist natürlich auch hier nicht nötig, das genaue Tropfenvolumen zu kennen, sofern nur die Tropfen in allen Fällen gleich groß sind. Dies kann mit der früher beschriebenen Kapillarpipette[2] ohne weiteres erreicht werden. Die Filter mit dem in die Ringzone gewaschenen Kupfer werden 15 Minuten lang in schwach salzsaurem Schwefelwasserstoff-Wasser (50 ml frisch gesättigtes H_2S-Wasser + 1 Tropfen konz. HCl) gebadet; hierauf wird gründlich mit Leitungswasser, dann kurz mit dest. Wasser gespült und in einer 1%igen Silbernitratlösung 10 Minuten lang entwickelt. Eine dem Kupfersulfid äquivalente Menge Silbersulfid wird so auf dem Papier im Ring niedergeschlagen. Sodann wird kurz in dest. Wasser gewaschen, mit Leitungswasser gründlich gespült und getrocknet. Die so erhaltene Silbersulfidskala zeigt deutlich differenzierbare Farbtöne und ist ohne Veränderung haltbar.

Nachfolgend seien nun die Methoden zur Fällung als Sulfid und Umwandlung in Silbersulfid für eine Reihe von Metallen beschrieben.

1. Cadmium

Man verfährt wie bei der oben beschriebenen Fällung des Kupfers, nur ist es ratsam, vor dem Baden in Schwefelwasserstoff-Wasser kurz über Ammoniak zu räuchern, um die am Papier festgehaltene Chlorwasserstoffsäure zu neutralisieren.

Auf diese Weise hat schon *W. I. Stephen*[3] Cadmium bestimmt, allerdings ohne Verwendung einer Universalskala.

2. Blei

Die Probetropfen werden mit Essigsäure (1 : 1) in den Ring gewaschen und getrocknet. Weiter wie bei Kupfer und Cadmium beschrieben.

3. Wismut

Die Probelösung soll etwa 3-n an HCl sein, um Hydrolyse zu verhindern. Die Probetropfen werden mit 0,1-n HCl in den Ring gewaschen, getrocknet, kurz über Ammoniak geräuchert und in einer Lösung von 10 ml H_2S-Wasser + 1 ml konz. HCl 15 Minuten lang entwickelt. Zur Erzielung einer vollständigen Umsetzung führt man die Sulfidfällung in einem fest verschlossenen Pulverglas bei etwa 40 bis 50° C aus. (Vorsicht, Überdruck!) Nach dem gründlichen Ausspülen mit dest. Wasser badet man die Ringe etwa 15 Minuten lang bei 40 bis 50° C in 1%iger Silbernitratlösung. Hernach spült man wieder gründlich aus und trocknet.

4. Arsen(III)

Die Probetropfen werden mit Wasser, dem etwas Sodalösung (1 Tropfen 2-n Na_2CO_3 auf 20 ml Wasser) zugesetzt wurde, in den Ring gewaschen

und getrocknet. Hierauf wird kurz über konz. HCl geräuchert und bei 40 bis 50° C in einem verschlossenen Pulverglas 30 Minuten lang in einer salzsauren Schwefelwasserstoff-Wasser-Lösung (100 ml H_2S-Wasser + + 5 ml konz. HCl) gebadet; sodann läßt man erkalten und spült die Filter gründlich mit 1%iger Ammoniumnitratlösung. Hernach behandelt man etwa 15 Minuten lang bei 40 bis 50° C mit 1%iger Silbernitratlösung. Gründlich spülen, trocknen.

5. Antimon(III)

Die Probelösung soll etwa 3-n an HCl sein, um Hydrolyse zu verhindern. Die Probetropfen werden mit 0,1-n HCl in den Ring gewaschen und getrocknet. Sodann wird in Schwefelwasserstoff-Wasser (10 ml H_2S-Wasser + 1 ml konz. HCl) für etwa 15 Minuten bei Raumtemperatur gebadet, gründlich mit Wasser gespült und in einer 1%igen Silbernitratlösung 10 Minuten lang nachbehandelt; spülen, trocknen.

Die besten Resultate erhält man, wenn man den „Kupferwert" mit einem Umrechnungsfaktor multipliziert, der auf vierwertiges Antimon bezogen ist (III bis V). Die Resultate sind aber bei Antimon etwas schlechter als bei den anderen Metallen.

6. Zinn

Wir versuchten, vierwertiges Zinn zu bestimmen, die Werte wurden immer zu niedrig; dies könnte vielleicht auf die Leichtflüchtigkeit des Zinn(IV)-chlorids zurückzuführen sein.

Dann versuchten wir in stark alkalischer Lösung zu arbeiten (Natrium-Stannat), die so erhaltenen Ringe waren unscharf und daher unbrauchbar.

In einer anderen Reihe von Versuchen wurde das Zinn mit Ammoniumsulfid als Sulfosalz in den Ring gewaschen, getrocknet, und durch Baden in Chlorwasserstoffsäure Zinn(IV)-sulfid gefällt. Hier waren die Werte zu hoch. Außerdem versuchten wir, das Zinn in zweiwertiger Form zu bestimmen, was — offenbar bedingt durch Oxydation (große Oberfläche) — zu hohe Werte lieferte. Deshalb können wir diese Methode für das Zinn nicht empfehlen.

7. Molybdän

Die Probetropfen werden mit NH_4OH (1 : 1) in den Ring gewaschen, getrocknet, über HCl geräuchert und dann für 20 Minuten in einem verschlossenen Pulverglas bei 40 bis 50° C in Schwefelwasserstoff-Wasser (50 ml H_2S-Wasser + 1 Tropfen konz. HCl) gebadet. Hernach spült man mit 1%iger Ammoniumnitratlösung und setzt in 1%iger Silbernitratlösung 15 Minuten lang um. Spülen, trocknen.

8. Kobalt

Die Probetropfen werden mit Wasser (dem auf 20 ml 1 Tropfen HCl zugefügt wurde) in den Ring gewaschen, getrocknet, über frisch gesättigtem Schwefelwasserstoff-Wasser kurz geräuchert, dann mit einer Lösung aus 10 ml Ammoniumsulfid (hergestellt durch Sättigung von konz. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff) + 100 ml Schwefelwasserstoff-Wasser + 1 g Ammoniumnitrat gesprüht. Hierauf spült man mit 1%iger Ammoniumnitratlösung und badet 10 Minuten lang in einer 1%igen Silbernitratlösung. Nach gründlichem Spülen in Wasser wird getrocknet.

9. Nickel

Wie bei Kobalt beschrieben.

10. Zink

Die Probetropfen werden mit Wasser (dem auf 20 ml 1 Tropfen HCl zugefügt wurde) in den Ring gewaschen, getrocknet und über Ammoniak geräuchert. Die Filter werden in einer Lösung aus 100 ml Schwefelwasserstoff-Wasser + 1 Tropfen Essigsäure + 2 g Natriumacetat etwa 10 Minuten lang gebadet; hernach wird mit dest. Wasser gespült und 10 Minuten lang in 1%iger Silbernitratlösung entwickelt; spülen, trocknen.

11. Mangan

Die Probetropfen werden mit Wasser (wie bei Zink) in den Ring gewaschen und getrocknet. Die Filter werden in einer Lösung von 100 ml Schwefelwasserstoff-Wasser + 10 ml Ammoniumsulfid + 1 g Ammoniumnitrat bei 40 bis 50° C 15 Minuten lang gebadet. Hernach wird mit 1%iger Ammoniumnitratlösung gespült und 15 Minuten in 1%iger Silbernitratlösung entwickelt. Spülen, trocknen.

12. Eisen

Die Probetropfen werden mit Wasser (wie bei Mangan) in den Ring gewaschen, getrocknet; die Filter werden 15 Minuten lang in einer Mischung von 100 ml Schwefelwasserstoff-Wasser und 10 ml Ammoniumsulfidlösung gebadet. Mit dest. Wasser spülen, in 1%iger Silbernitratlösung 5 Minuten entwickeln, spülen, trocknen.

13. Chrom

Wir versuchten, Chrom in Form von Chromat in der Weise zu bestimmen, daß das Chromat mit Silbernitrat im Ring gefällt wurde; sodann wurde das Silberchromat durch Baden in Schwefelwasserstoff-

Wasser in eine äquivalente Menge Silbersulfid umgewandelt. Da diese Methode jedoch zu niedrige Werte liefert, wird sie hier nicht näher beschrieben.

Die Tabelle 2 gibt eine Anzahl von Analysenergebnissen. Es sei betont, daß es sich bei diesen Zahlenangaben nicht etwa um Durchschnittswerte handelt. Die Genauigkeit der Ergebnisse ist in Anbetracht der geringen Probemengen, die benötigt werden, sicherlich zufriedenstellend.

Tabelle 2. Analysenergebnisse

Ion	mg/ml		Ion	mg/ml	
	gegeben	gefunden		gegeben	gefunden
Cu	0,100	0,093	Mo	0,040	0,036
	0,32	0,33		0,060	0,062
	0,60	0,59		0,080	0,075
Cd	0,098	0,100	Co	0,080	0,082
	0,196	0,190		0,200	0,212
	0,392	0,378		0,240	0,262
Pb	0,102	0,098	Ni	0,100	0,107
	0,203	0,217		0,190	0,198
	0,447	0,488		0,25	0,26
Bi	0,10	0,10	Zn	0,100	0,094
	0,37	0,36		0,290	0,300
	0,55	0,55		0,460	0,470
As	0,080	0,078	Mn	0,12	0,12
	0,120	0,113		0,18	0,17
	0,200	0,183		0,28	0,27
Sb	0,060	0,072	Fe	0,050	0,053
	0,100	0,095		0,100	0,104
	0,325	0,349		0,20	0,18

Entfernung störender Ionen

Bei einem so unspezifischen Fällungsreagens wie Sulfid taucht die Frage auf, wie man im Falle einer praktischen Analyse vorzugehen hat, um nur ein ganz bestimmtes Metall als Sulfid zu fällen.

Eine Möglichkeit bietet natürlich die Abtrennung der anderen störenden Sulfidbildner; dies kann entweder, wie bei anderen Analysenmethoden, vorher geschehen, oder aber direkt auf dem Papier, wie bei der Anwendung der Ringofenmethode in der Tüpfelkolorimetrie beschrieben[1].

Eine gute Möglichkeit zur Trennung scheint die Papierchromatographie zu bieten: die einzelnen Flecken des Chromatogramms könnten ausgeschnitten, extrahiert und im Extrakt dann die Bestimmungen durchgeführt werden. Darüber soll später berichtet werden.

Auch durch Variation des p_H-Wertes bei der Sulfidfällung können einzelne störende Ionen ausgeschaltet werden; so kann man sicherlich in saurer Lösung fallende Sulfidbildner, wie zum Beispiel Kupfer, neben Eisen, Zink und Mangan ohne weiteres bestimmen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß man dem Sulfidbad ein Maskierungsmittel für eines der störenden Ionen zusetzt. So kann man Cadmium neben Kupfer ohne weiteres als Sulfid im Ring fällen, wenn die Lösung Kaliumcyanid enthält[4].

Auch durch „Umfällungen" lassen sich manche störende Ionen ausschalten: Das zu bestimmende Metall wird zunächst im Ring mit einem geeigneten Reagens fixiert, hierauf durch Spülen das störende Ion aus dem Ring entfernt und dann erst das fixierte Metall in Sulfid übergeführt. So kann man etwa Eisen vorerst als Berlinerblau fixieren, Kupfer mit Benzoinoxim usw. und diese Niederschläge dann in Sulfide überführen.

Eine der verschiedenen hier angeführten Möglichkeiten wird wohl meist zum Ziele führen. Abschließend sei noch erwähnt, daß dieses Verfahren zur halbquantitativen Bestimmung von Anionen herangezogen werden soll, worüber noch zu berichten sein wird.

Zusammenfassung

Die bereits früher beschriebene Tüpfelkolorimetrie mit Hilfe der Ringofenmethode wurde so ausgebaut, daß nur mehr eine Standardskala für eine größere Zahl von Ionen nötig ist. Diese „Universalskala" besteht aus Silbersulfid, das aus einer äquivalenten Menge Kupfersulfid durch Baden in Silbernitratlösung entwickelt wurde. Die zu bestimmenden Metalle werden in den Ring gewaschen, als Sulfid fixiert, in eine äquivalente Menge Silbersulfid umgewandelt und mit der Standardskala verglichen. So erhält man den „Kupferwert", also die Konzentration der Probelösung in Äquivalenten Kupfer ausgedrückt. Durch Multiplikation mit einem Umrechnungsfaktor, der sich aus den Äquivalentgewichten des Kupfers einerseits und des zu bestimmenden Metalls andererseits berechnen läßt, erhält man den wahren Wert. Methoden für 14 Metalle (Cu, Cd, Pb, Bi, As, Sb, Sn, Mo, Co, Ni, Zn, Mn, Fe, Cr) werden angegeben. Die Möglichkeiten zur Entfernung störender Ionen werden diskutiert.

Summary

The spot colorimetry with the aid of the ring oven method previously described has been now developed so that only one color scale is needed for a considerable number of ions. This "universal scale" consists of silver sulfide, which was developed from an equivalent amount of copper sulfide by bathing in a solution of silver nitrate. The metals to be determined are washed in the ring, fixed as sulfides, converted to an equivalent amount of silver sulfide, and compared with the standard scale. There is thus obtained the "copper value", and hence the concentration of the test solution expressed

in equivalents of copper. Multiplying by a conversion factor, which can be computed on one hand from the equivalent weights of copper and of the metal being determined on the other, gives the true value. Methods are given for 14 metals (Cu, Cd, Pb, Bi, As, Sb, Sn, Mo, Co, Ni, Zn, Mn, Fe, Cr). The possibility of removing interfering ions is discussed.

Résumé

La colorimétrie à la touche par la méthode au four annulaire antérieurement décrite a été élaborée de telle sorte qu'il suffit d'une seule échelle étalon pour l'appliquer à un grand nombre d'ions. Cette « échelle universelle » est réalisée à l'aide de sulfure d'argent formé à partir d'une quantité équivalente de sulfure de cuivre par immersion dans une solution de nitrate d'argent. Les métaux à déterminer sont lavés sur l'anneau, fixés sous forme de sulfures et transformés en quantités équivalentes de sulfure d'argent que l'on compare à l'échelle étalon. On obtient ainsi un « indice de cuivre », c'est-à-dire la concentration de la solution à l'essai exprimée en équivalent de cuivre. La valeur vraie cherchée s'obtient en multipliant la valeur en cuivre par un facteur de calcul qui se détermine à partir des masses équivalentes du cuivre, d'une part, et du métal à doser, d'autre part. Description des méthodes pour quatorze métaux (Cu, Cd, Pb, Bi, As, Sb, Sn, Mo, Co, Ni, Zn, Mn, Fe, Cr). Discussion des possibilités d'élimination des ions gênants.

Literatur

[1] *H. Weisz,* Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 785.
[2] *H. Weisz,* Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 376.
[3] *W. I. Stephen,* Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1540.
[4] *W. I. Stephen,* Private Mitteilung.

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil

Spot Test Detection of N-Cyano Compounds

By

Fritz Feigl and Vicente Gentil

(Translated by *Ralph E. Oesper*, University of Cincinnati)

(Received May 5, 1958)

Aliphatic and aromatic cyanides (nitriles) are known to be reduced to the corresponding primary amines by nascent hydrogen, e. g. by zinc and hydrochloric acid or sodium and alcohol. The general reaction may be written:

$$R(Ar)CN + 4\,H \rightarrow R(Ar)CH_2NH_2. \qquad (1)$$

Bamberger and *Seeberger*[1] have found that a hydrogenation analogous to (1) occurs if dicyandiamide (cyanoguanidine) is treated at room temperature for several days with zinc and hydrochloric acid. The products are guanidine and monomethylamine:

$$HN=C\begin{matrix}\diagup NHCN_2\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 6\,H \rightarrow HN=C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + CH_3NH_2 \qquad (2)$$

These workers believe that the methylamine is not formed directly but rather that it results from the hydrogenation of hydrogen cyanide. This viewpoint accordingly postulates a prior reduction:

$$HN=C\begin{matrix}\diagup NHCN\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2\,H \rightarrow HN=C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HCN \qquad (3)$$

No experimental proof of the occurrence of reaction (3) has been available up to now. However, the present authors have found that if dicyandiamide is exposed to the action of zinc and dilute hydrochloric acid, the evolution of hydrogen cyanide can be definitely and rapidly

proved by means of the blue color it produces with copper acetate-benzidine acetate[2]. Since cyanamide and its derivatives as well as other N-cyano compounds behave analogously to dicyandiamide when subjected to reduction, the preceding finding shows that the hydrogenation of N-cyano compounds and C-cyano compounds does not take the same course, since the latter never yield hydrogen cyanide on reduction.

The detection of the formation of hydrogen cyanide in the reduction of N-cyano compounds in acid milieu* serves as the basis of a direct specific test for the N-CN group. No test for these has been reported previously. The following procedure will also quickly reveal calcium cyanamide (Nitro lime), a fact of interest in the examination of fertilizers.

Procedure: The test is conducted in a small test tube (about 6 cm long). A little of the solid or 1 drop of its solution is treated with several small granules of zinc and several drops of 1 : 5 hydrochloric acid. The mouth of the test tube is covered with a disk of filter paper moistened with freshly prepared reagent solution. The test tube is immersed in boiling water. A positive test for hydrogen cyanide is signaled by the development of a blue stain.

Limit of detection: 10 μg dicyandiamide (in 0.05 ml),
8 μg cyanamide,
20 μg potassium cyano urea.

Reagent: (a) 2.86 g copper acetate in 1 liter of water, (b) 675 ml of a solution of benzidine (saturated at room temperature) plus 525 ml of water.

The reagent solution is prepared just before use by mixing equal volumes of (a) and (b).

Solutions (a) and (b) are best stored separately in well stoppered dark bottles. The mixture of acetates will not keep more than 2 weeks.

Summary

A specific spot test for N-cyano compounds can be based on the fact that when they are treated with zinc and a mineral acid, hydrocyanic acid is split off. This volatile acid gives a blue color with filter paper moistened with copper acetate and benzidineacetate. The limits of identification are within the bounds of spot test analysis.

Zusammenfassung

Ein spezifischer Nachweis von N-Cyanverbindungen kann darauf begründet werden, daß beim Erwärmen mit Zink und Mineralsäure flüchtiger Cyanwasserstoff abgespalten wird, der ein mit Kupferacetat oder Benzidinacetat befeuchtetes Filterpapier blau färbt. Der Nachweis führt in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse zu mikroanalytischen Erfassungsgrenzen.

* In alkaline medium methylamine is formed from cyanamide and its derivatives, but no cyanide, when the reduction is accomplished with zinc or Devarda's alloy.

Résumé

Il est possible de fonder un essai à la touche spécifique pour les composés N-cyanés sur le fait que lorsqu'ils sont traités par le zinc et un acide minéral ils libèrent de l'acide cyanhydrique. Cet acide volatil développe une couleur bleue sur un papier-filtre mouillé avec une solution d'acétate de cuivre et d'acétate de benzidine. Les limites d'identification sont dans le domaine de l'analyse par essais à la touche.

Literature

[1] *E. Bamberger* and *L. Seeberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1585 (1893).
[2] *A. Sieverts* and *A. Hermsdorf*, Z. angew. Chem. **34**, 3 (1921).

Laboratório da Produçoã Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil

Spot Test for Aliphatic and Aromatic Cyanides

(A contribution to the chemistry of specific, selective and sensitive reactions)

By

Fritz Feigl, Vicente Gentil, and **Erwin Jungreis**

(Translated by *Ralph E. Oesper*, University of Cincinnati)

(Received May 5, 1958)

It has been found in this laboratory that new tests can be developed, which are of use in spot test analysis, by applying the thermal splitting of organic compounds or by taking advantage of their participation in fusion-, sintering- or solid body reactions[1]. Accordingly trials were made to find out whether this method could be employed to develop a test for cyanides (nitriles). There is a need for such a test since extensive studies have shown that none of the existing reactions for detecting cyanides by the wet method seemed to be applicable to the detection of these compounds within the bounds of spot test analysis.

The natural expectation that the pyrolysis of aliphatic and aromatic compounds containing CN-groups would yield dicyanogen, which can be detected specifically[2], was not fulfilled. Practically all of the cyanides tested by us behave in the same manner as numerous other nitrogenous organic compounds on strong heating, namely they yield only hydrogen cyanide. Attempts to obtain colored compounds by fusing the cyanides with nitro compounds, ketones or amines did not give the desired result, nor did bromine lead to the formation of bromcyanogen. Likewise, pyrohydrolysis, i. e. heating with compounds which give off water at elevated temperature did not lead to the production of hydrogen cyanide because only the normal saponification to the ammonium salts of the respective carboxylic acids occurs. On the other hand it was found that if cyanides are pyrolysed in molten sulfur, or if they are subjected

to mild dry heating in the presence of calcium carbonate and calcium oxide, effects are secured which have not previously been observed, and which can be applied analytically.

As reported in the companion paper[4], the pyrolysis of compounds containing hydrogen in the presence of sulfur yields hydrogen sulfide in all cases (and even at temperatures as low as 250° C). When cyanides are subjected to this treatment, thiocyanic acid is also produced as can be proved by allowing the vapors coming from the pyrolysis to impinge on filter paper moistened with an acidified solution of a ferric salt. As yet there are no experimental data on which to base an explanation of this production of thiocyanic acid. However, it seems plausible to assume a reaction of the two pyrohydrolysis products, namely hydrogen sulfide and thiocyanogen:

$$H_2S + (CNS)_2 \rightarrow 2\,HCNS.$$

There are various ways of accounting for the formation of thiocyanogen from aliphatic and aromatic cyanides when fused with sulfur. The —CN (cyanide) group may be split of directly as CNS or its dimer. This possibility is supported by the fact that compounds which contain C=N groups behave analogously to cyanides. Accordingly, the test described here for cyanides by pyrolytic splitting out of thiocyanic acid is reliable only in the absence of CN compounds which behave analogously or after such compounds have been removed or destroyed.

A specific test for aliphatic cyanides came from the observation that when they are heated to 250° there is a notable generation of hydrogen cyanide, and this is not the case with aromatic cyanides nor with other nitrogenous compounds. This type of cleavage is facilitated by the presence of calcium oxide and calcium carbonate, and it then occurs to noticeable extents even at 150°. (The hydrogen cyanide is detectable by the color yielded with copper acetate-benzidine acetate.) This astonishing effect may be due perhaps to a tendency on the part of aliphatic cyanides containing the group $—CH_2CN$ to give HCN on pyrolysis and this product is initially bound as calcium cyanide. The residual mass or radical yields water (as quasi superheated steam) which then brings about the hydrolysis (pyrohydrolysis) of calcium cyanide:

$$Ca(CN)_2 + H_2O \rightarrow CaO + 2\,HCN^*.$$

* The splitting out of hydrogen cyanide can be clearly shown by the following experiment: potassium cyanide is fused in a small Pyrex test tube until paper moistened with copper acetate-benzidine acetate is turned only slightly blue by the vapors. The cooled salt is then mixed in the test tube with an excess of manganous sulfate tetra hydrate and heated to above 200° C. Much hydrogen cyanide will be released. The latter results from the hydrolysis of the alkali cyanide by the water of crystallization of the manganous sulfate which is split off in the region of 150–200°[3].

I. Detection of aromatic and aliphatic cyanides (nitriles)

Procedure: A small amount of the material to be tested or the dry residue of a drop of the test solution is mixed in a micro test tube with about one cg of sulfur. The tube, fixed on an asbestos support, is covered with a disk of filter paper moistened with acidified 1% ferric nitrate solution. The heating, which is carried out over a free flame, should start at the upper part of the tube and gradually lowered to the bottom. A positive response is indicated by a red stain on the paper. Aliphatic cyanides react rapidly when heated over a micro flame, the aromatic cyanides need a stronger heating. Depending on the quantity of cyanide present a more or less intense red stain appears on the yellow paper.

The procedure gave positive results with:

3 μg 2,6-dichlorobenzyl cyanide	1 μg *o*-cyano-acetanilide
1 μg 3-ethoxy-4-methoxybenzyl cyanide	2 μg cyanoacetic acid
3 μg *p*-nitrobenzyl cyanide	20 μg 3-cyano-quinoline
2 μg α-cyano-N-methylamino cinnamic acid	25 μg 1-methyl-4-cyano-6-methoxyquinoline iodide
20 μg 4-chloro-benzonitrile	

As stated above, compounds which contain a C=N group in an open or closed chain behave analogously to cyanides when pyrolysed in the presence of molten sulfur. Such compounds include purine derivatives, thiazoles and triazoles, oximes and Schiff bases. So far such compounds are acidic or basic they can be separated from cyanides by digesting the sample with dilute base or acid and then extracting with ether. The test should be made on the ether extract.

II. Detection of aliphatic cyanides

Procedure: A very small quantity of the test material or the dry residue of a drop of the test solution is mixed in a micro test tube with a few cg of a 1 : 1 calcium carbonate-calcium oxide mixture. The tube is placed in a glycerol bath that was previously heated to 250° C and covered with a disk of filter paper moistened with copper(II) acetate-benzidine acetate solution. A positive response is indicated by the appearance of a blue stain on the filter paper after 3–4 minutes.

The test revealed:

5 μg 2,6-dichlorobenzyl cyanide
2 μg 3-ethoxy-4-methoxy-benzyl cyanide
2 μg *p*-nitrobenzyl cyanide
50 μg α-cyano-N-methylamino cinnamic acid
25 μg cyanoacetic acid

An interesting application of the procedure described in I and II is very rapid identification of synthetic fibers which contain polymers of acrylic nitrile. This work is being reported elsewhere.

Summary

Studies of the pyrolytic behavior of cyanides (nitriles) have shown:

1. When aromatic and aliphatic cyanides (nitriles) are pyrolysed in the presence of sulfur, they split off thiocyanic acid.

2. Aliphatic cyanides yield hydrogen cyanide when the dry mixture with calcium oxide or carbonate is heated to 150°.

3. The detection of the thiocyanic acid or hydrogen cyanide produced in 1. and 2. forms the basis of new tests for cyanides.

4. The pyrolytic splitting off of thiocyanic acid is not specific for cyanides because this product also results with compounds which have a C=N group.

5. The test for aliphatic cyanides is specific.

Zusammenfassung

Bei Studien über das pyrolytische Verhalten von Cyaniden (Nitrilen) wurde festgestellt:

1. Aromatische und aliphatische Cyanide (Nitrile) spalten bei Pyrolyse in Gegenwart von Schwefel Rhodanwasserstoff ab.

2. Aliphatische Cyanide bilden bei trockenem Erhitzen mit einem Gemisch von Calciumoxyd und Calciumcarbonat auf 150° Cyanwasserstoff.

3. Durch den Nachweis des bei 1. und 2. entstandenen Rhodanwasserstoffes bzw. Cyanwasserstoffes gelangt man zu neuen Nachweisen von Cyaniden.

4. Die pyrolytische Abspaltung von Rhodanwasserstoff ist für Cyanide nicht spezifisch, weil sie auch bei Verbindungen erfolgt, die im Molekül eine C=N-Gruppe enthalten.

5. Der Nachweis aliphatischer Cyanide ist spezifisch.

Résumé

Les études du comportement pyrolytique des cyanures (nitriles) ont montré:

1° Que, lorsqu'on pyrolyse les cyanures aromatiques et aliphatiques (nitriles) en présence de soufre, ils libèrent de l'acide thiocyanique.

2° Que les cyanures aliphatiques libèrent de l'acide cyanhydrique lorsque l'on chauffe à 150° leur mélange sec avec de la chaux ou du carbonate de calcium.

3° Que la détection de l'acide hydrocyanique ou de l'acide cyanhydrique qui se produisent en 1° et 2° constituent la base de nouveaux essais des cyanures.

4° Que la libération pyrolytique de l'acide thiocyanique n'est pas spécifique pour les cyanures du fait que ce composé se produit également avec des substances qui possèdent un groupement C=N.

5° Que l'essai est spécifique pour les cyanures aliphatiques.

Literatur

[1] *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, 5th Ed. New York: Elsevier. 1956. p. 65, 73, 74, 75, 77, 78, 80, 81, 87, 88, 90, 92, 96, 98, 106, 118, 160.

[2] *F. Feigl* and *L. Hainberger*, Analyst **80**, 807 (1955).

[3] *Cl. Duval*, Thermogravimetric Analysis. New York: Elsevier. 1953. p. 189.

[4] *F. Feigl* and *E. Jungreis*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 44.

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Gaschromatographische Untersuchung des bei der Aminogruppenbestimmung nach van Slyke entstehenden Azotometergases

Von

Gerald Kainz und **Hans Huber**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Mai 1958)

Es wurde vielfach darauf hingewiesen[1–7], daß die Resultate bei der Bestimmung primärer Aminogruppen mit salpetriger Säure in wäßriger Lösung (nach *van Slyke*[8]) durchaus nicht immer verläßlich sind. Es ergeben sich sowohl positive als auch negative Abweichungen vom richtigen Wert; zum Teil werden auch bei Substanzen, die gar keinen Aminostickstoff besitzen, beachtliche Gasvolumina gefunden.

Wir[9–11] haben uns früher mit den Ursachen dieser Abweichungen beschäftigt und gefunden, daß es außer den primären Aminogruppen noch andere Gruppen gibt, die mit salpetriger Säure unter Gasentwicklung reagieren. Hierbei konnten wir zehn Verbindungsklassen ermitteln, in denen solche Gruppierungen enthalten sind. Aber auch für den Fall negativer Abweichungen — wenn also die Resultate zu tief ausfallen — konnten wir vier Reaktionsmöglichkeiten wahrscheinlich machen.

Wir stellten uns nun die Frage, ob Gruppierungen, die als Ursache positiver anomaler Reaktion anzusehen sind, ebenso wie die primären Amine mit salpetriger Säure ausschließlich Stickstoff freisetzen oder ob daneben auch andere Gase entstehen; mit anderen Worten: ob das bei der van Slykebestimmung entstehende Azotometergas in allen Fällen von einheitlicher Zusammensetzung ist.

Bisher wurde diese Frage für die Bestimmung selbst kaum in Betracht gezogen. Lediglich *Austin*[6] fand bei Glycin, daß neben Stickstoff auch Distickstoffoxyd und Kohlendioxyd entstehen, und *Schenk*[2] wies qualitativ bei Oximen N_2O nach.

Um die Zusammensetzung des Azotometergases zu ermitteln, benützten wir zunächst die Mikroapparatur von *Sutton*[12], die noch bei Gas-

mengen unter 0,5 ml eine einwandfreie quantitative Analyse ermöglicht. Wir untersuchten zunächst die gasförmigen Reaktionsprodukte von Cystin, Tyrosin und Acetonoxim, von Verbindungen also, die nach unseren bisherigen Erfahrungen zu störenden Anomalien führen. Nachdem wir das von der Zersetzung der salpetrigen Säure stammende NO sowie das als Spülgas verwendete Kohlendioxyd absorbiert hatten, prüften wir auf Sauerstoff, Kohlenmonoxyd und auf Gase, die mit Sauerstoff verbrennbar sind. In allen Fällen trat keine Volumenkontraktion ein, das heißt die genannten Gase waren nicht in meßbarer Menge vorhanden. Hierauf prüften wir nach Zugabe von Wasserstoff mit der Explosionsmethode auf Distickstoffoxyd und fanden zu unserer Überraschung eine deutliche Volumenkontraktion. Bei Aufstellung der Umsatzgleichung aus Volumenkontraktion und Wasserstoffverbrauch ergab sich eindeutig, daß Distickstoffoxyd vorliegen mußte. Damit war erwiesen, daß das Azotometergas der van Slykebestimmung in den erwähnten Fällen nicht einheitlich ist.

In Anbetracht dieser Befunde war es daher von besonderem Interesse, die Zusammensetzung des Azotometergases bei *allen weiteren, anomal reagierenden Verbindungen* zu erfahren. Für die Serienbestimmungen, die im Zuge einer solchen Untersuchung durchzuführen waren, erschien uns allerdings die Mikroapparatur von *Sutton* nicht besonders geeignet und wir prüften daher die Möglichkeit, ob nicht etwa die Gaschromatographie nach *Cremer*[13] (Adsorptionschromatographie) zur Lösung dieser Aufgabe herangezogen werden könnte.

Als Apparatur wählten wir die sehr einfache Anordnung von *Janak*[14], bei der Aktivkohle als feste Phase, Kohlendioxyd als mobile Phase und ein mit Lauge gefülltes Azotometer nach *Pregl* als Indikationsgerät für den austretenden Gasstrom verwendet wird. Aus dem „Gasspektrum" von *Janak*, das die Retentionsvolumina vieler Gase enthält, war zu ersehen, daß eine exakte Trennung von N_2 und N_2O möglich ist. Dies fanden wir in der Tat bestätigt. Auch bezüglich der erforderlichen Probemengen schien das Verfahren für unsere Zwecke geeignet; Volumina von 2 ml bis herab zu 100 μl ließen sich auftrennen.

Um möglichst genaue Resultate zu erhalten, war es erforderlich, die anomalen Reaktionen zu fördern. Wir wählten daher wesentlich energischere Bedingungen, als sie normalerweise bei einer Aminogruppenbestimmung üblich sind: Die Reaktion wurde bei 80° C statt bei 20° durchgeführt und die zur Verminderung der Anomalien vorgeschlagenen Vorkehrungen (vgl. *Kainz* und *Schöller*[10]) wurden weggelassen.

Die hierbei gefundenen Ergebnisse waren überraschend. Wir führen nachfolgend einige markante Beispiele an. Der Übersichtlichkeit halber wurden alle Mengen auf molare Verhältnisse umgerechnet. Da uns nur die *anomalen* Gasmengen interessierten, wurden die von gleichzeitig anwesenden Aminogruppen herrührenden Gasmengen in Abzug gebracht.

1. Isonitrosoverbindungen

Substanz	Gesamte Gasmenge in Mol	N_2	N_2O	$N_2:N_2O$ in Prozenten
Acetonoxim	1,40	0,39	1,01	28 : 72
Dimethyldioxim	1,28	0,49	0,79	39 : 61
Cyklohexanonoxim	1,43	0,55	0,88	40 : 60
Benzoinoxim	1,14	0,32	0,82	27 : 73

Obwohl die N_2/N_2O-Verhältnisse von Verbindung zu Verbindung etwas verschieden sind, liefern doch alle von uns untersuchten Oxime zwischen 27 und 40% N_2 bzw. zwischen 60 und 73% N_2O. Da die Reaktion mengenmäßig über 1 Mol hinausgeht, müssen die primär entstandenen Produkte mit salpetriger Säure weiterreagiert haben.

2. Aktive Methylengruppen

Substanz	Gesamte Gasmenge	N_2	N_2O	$N_2:N_2O$
Malonsäure	1,58	0,64	0,94	40 : 60
Acetessigester	0,99	0,44	0,55	44 : 56
Cyklohexanon	0,26	0,08	0,18	32 : 68

Da aktive Methylengruppen durch salpetrige Säure in Isonitrosoverbindungen übergeführt werden, ist das N_2/N_2O-Verhältnis ähnlich wie bei Gruppe 1.

Wie wir bereits früher[9,10] angeführt haben, ist bei der Desaminierung einiger Aminosäuren die intermediäre Bildung von Verbindungen mit aktiver Methylengruppe anzunehmen. Auch hier liegen die N_2/N_2O-Relationen im gleichen Bereich.

Substanz	Gesamte Gasmenge	N_2	N_2O	$N_2:N_2O$
Glycin	0,54	0,22	0,32	41 : 59
Serin	0,52	0,19	0,34	36 : 64
Threonin	0,78	0,36	0,42	46 : 54

3. Monohalogenessigsäuren

Substanz	Gesamte Gasmenge	N_2	N_2O	$N_2:N_2O$
Bromessigsäure	1,28	0,45	0,83	35 : 65

4. Phenole und Nitrosophenole

Substanz	Gesamte Gasmenge	N_2	N_2O	$N_2 : N_2O$
Tyrosin	1,89	0,85	1,04	45 : 55
Hydrochinon	1,62	0,49	1,12	30 : 70
Resorcin	3,12	1,85	1,27	59 : 41
Pyrogallol	2,13	0,87	1,26	41 : 59
Phenol	0,15	0,09	0,06	60 : 40
p-Nitrosophenol	0,11	0,08	0,03	72 : 28
p-Nitrosodimethylanilin	0,25	0,22	0,03	87 : 13
β-Nitroso-α-Naphthol	0,12	0,07	0,05	60 : 40
α-Nitroso-β-Naphthol	0,43	0,27	0,16	63 : 37

Diese Gruppe weist sowohl mengenmäßig als auch bezüglich der N_2/N_2O-Relation die größten Schwankungen von allen untersuchten anomalen Gruppen auf. Weiters fällt auf, daß das anomale Gasvolumen besonders groß wird, wenn am aromatischen System entweder zwei oder mehrere Phenolgruppen oder andere säurebildende Gruppen, z. B. Carboxylgruppen, vorhanden sind. Bezüglich der N_2/N_2O-Relation läßt sich zunächst kaum eine Regelmäßigkeit herauslesen. Zweifellos überlagern sich hier mehrere Reaktionsabläufe.

5. Verbindungen, die salpetrige Säure reduzieren

Substanz	Gesamte Gasmenge	N_2	N_2O	$N_2 : N_2O$
Cystin	1,92	0,59	1,33	31 : 69
Ascorbinsäure	1,43	0,17	1,26	12 : 88
Ameisensäure	0,19	0,02	0,17	10 : 90
Natriumhydrogensulfit	0,50	0,15	0,35	30 : 70
Zinn(II)-chlorid	0,86	0,54	0,32	62 : 38

Wie man aus der Tabelle 5 ersieht, herrscht bei organischen Verbindungen, die salpetrige Säure reduzieren, die N_2O-Bildung (69 bis 90%) vor.

Interessehalber haben wir dieser Gruppe auch einige anorganische Reduktionsmittel beigefügt. Nach *Latimer*[15] war (für $p_H = 1$) anzunehmen, daß sogenannte Einelektronen-Reduktionsmittel [wie Titan(III)-chlorid] vornehmlich NO liefern. Dies fanden wir bestätigt. Zweielektronen-Reduktionsmittel, wie Zinn(II)-chlorid, sollten hingegen N_2O geben. Unter unseren Bedingungen entsteht aber auch in beträchtlicher Menge N_2.

6. Indol- und Oxindolverbindungen

Substanz	Gesamte Gasmenge	N_2	N_2O	$N_2:N_2O$
α-Methylindol	0,54	0,43	0,11	79 : 21
β-Methylindol	0,55	0,34	0,21	61 : 29
Isatin	1,85	1,64	0,21	89 : 11
Tryptophan	2,15	1,86	0,29	86 : 14

Bei dieser Gruppe ist das N_2/N_2O-Verhältnis sehr zugunsten von Stickstoff verschoben (61 bis 89% N_2). Bei Tryptophan weist die N_2/N_2O-Relation darauf hin, daß die anomale Reaktion kaum der Gruppe 2 (aktive Methylengruppen) folgt, sondern daß hier die übliche Indolanomalie vorliegt. Auch bei dieser Gruppe ist wie bei den aromatischen Verbindungen zu beobachten, daß eine enorme Steigerung der anomalen Reaktion eintritt, wenn der Indolring mit sauren Gruppen verbunden ist.

7. Heterocyklen mit Harnstoffgruppierung

Substanz	Gesamte Gasmenge	N_2	N_2O	$N_2:N_2O$
Harnsäure	0,95	0,95	—	100 : 0
Parabansäure	0,57	0,53	0,04	93 : 7
Hydantoin	0,91	0,72	0,19	79 : 21

Die Werte dieser Gruppe liegen zwischen 79 und 100% N_2. Hierbei ist die Harnsäure die einzige unter allen von uns untersuchten Verbindungen, die wie primäre Amine nur Stickstoff gibt.

8./9. Hydrolytisch aufspaltbare Verbindungen bzw. Lactame, die eine unbeständige Nitrosoverbindung bilden

Substanz	Gesamte Gasmenge	N_2	N_2O	$N_2:N_2O$
Penicillin	2,10	1,59	0,51	75 : 25
Dioxopiperazin	0,46	0,38	0,08	83 : 17

Auch hier ist die Relation sehr zugunsten von N_2 verschoben (75 bis 83% N_2).

10. Aromatische Sulfonsäureamide

Substanz	Gesamte Gasmenge	N_2	N_2O	$N_2:N_2O$
p-Toluolsulfonamid	1,81	0,41	1,40	23 : 77
Aminobenzyl-p-sulfonamid	1,79	0,23	1,56	13 : 87
p-Aminosulfonamid	3,84	2,16	1,68	56 : 44

Entgegen allen Erwartungen ergab sich bei den aromatischen Sulfonsäureamiden, daß bei der Reaktion mit salpetriger Säure wesentlich zu wenig — 0,23 bis 0,41 Mole — Stickstoff auftritt, daß dagegen aber N_2O in Mengen von 1,5 Molen entsteht. p-Aminosulfonamid fällt aus der Reihe, doch ist der Grund für diese Abweichung in einer Überlagerung der Anomalien der Gruppen 10 und 4 zu suchen.

Überblickt man diese Ergebnisse, so läßt sich sagen, daß abgesehen von der Harnsäure und ihren Derivaten in allen Fällen, wo mit Anomalien zu rechnen ist, N_2O im Azotometergas enthalten ist. In analytischer Hinsicht bedeutet dies, daß die chromatographische Analyse eindeutig zeigt, ob bei einer unbekannten Substanz eine Anomalie vorliegt oder nicht. Damit wurde ein Kennzeichen gefunden, das alle bisher zur Erkennung der Anomalien vorgeschlagenen Nachweise an Deutlichkeit übertrifft. Da zudem N_2O bis auf 0,005 ml nachweisbar ist, gewinnt dieses Kennzeichen besonderen Wert. Die Schwankungsbreite innerhalb der einzelnen Gruppen zeigt allerdings, daß sich N_2- und N_2O-bildende Reaktionen überlagern und daß es daher nicht einfach sein wird, hier weitere Klarheit zu schaffen.

Experimenteller Teil

Apparatur

Die für die obigen Untersuchungen erforderliche Apparatur besteht aus zwei Teilen: 1. aus einer Aminostickstoffapparatur (I) und 2. aus einem Gaschromatographen (II).

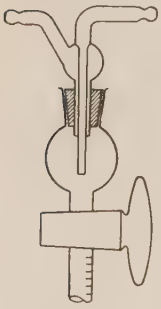


Abb. 1. Spülröhrchen

I. Aminostickstoffapparatur. Hierzu wurde die schon früher von uns[7] beschriebene Apparatur verwendet, die aus Kohlendioxydentwickler, Reaktionsgefäß, zwei Wäschern und einem Azotometer besteht. Dieses dient gleichzeitig als Auffanggefäß für die gasförmigen Reaktionsprodukte und als Vorratsgefäß für den Gaschromatographen. Die Verbindung zum Gaschromatographen wird mittels eines Spülrohres (Abb. 1) hergestellt, das in die Kugel des Azotometers mit einem Gummistopfen eingepaßt ist.

II. Chromatograph. Dieses Gerät (Abb. 2) besteht — in der Reihenfolge der Anordnung — aus zwei Dewargefäßen (*1*), die als CO_2-Quelle dienen und die mit einem Überdruckventil (*2*) verbunden sind. Dieses reguliert auf einen Überdruck von etwa 80 mm Hg ein. Daran schließt ein Blasenzähler (*3*) und das Azotometer (*4*) der Aminostickstoffapparatur an, in dessen Trichteraufsatz das oben erwähnte Spülröhrchen (*5*) eingesetzt ist. Dann folgt die Adsorptionskolonne (*6*). Diese ist aus einem mehrfach

gebogenen Glasrohr von 4 m Länge und 6 mm Innendurchmesser angefertigt. Die Kolonne ist über einen Entlüftungshahn (*7*) mit einem Azotometer (*8*) verbunden, das als Indikationsgerät für die Trennkolonne dient.

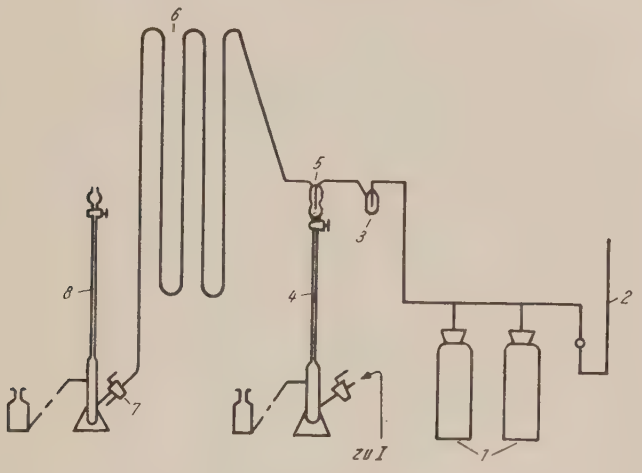


Abb. 2. Gaschromatograph (schematisch)

Reagenzien für I

Eisessig-Natriumacetat: 100 ml Eisessig + 100 ml 40%ige Natriumacetatlösung.

Natriumnitrit: 30%ige wäßrige Lösung.

Bromat-Schwefelsäure: 100 ml 7,5%ige Natriumbromatlösung + 100 ml Schwefelsäure 1 : 1.

Ameisensäure-Natriumacetat: 10 ml Ameisensäure + 100 ml 40%ige Natriumacetatlösung.

Reagenzien für II

Aktivkohle: Es wird Carbo medicinalis verwendet, die auf eine Korngröße von 0,30 bis 0,75 mm Maschenweite gebracht wird. Trocknung oder sonstige Vorbehandlung der Kohle ist für die Trennung von N_2 und N_2O nicht notwendig.

Vorbereitung der Apparatur

Die Vorbereitung der Aminostickstoffapparatur wurde früher[7] beschrieben. Die Kolonne des Chromatographen wird mit Aktivkohle gefüllt. Man bringt am Rohrende einen Quarzwollepfropfen an, saugt dann unter mäßigem Druck und gleichzeitigem Schütteln Aktivkohle

in das Rohr ein und schließt die Füllung mit einem Quarzwollepfropfen ab. Um Stellen irreversibler Adsorption zu blockieren, werden zirka 50 ml N_2O durch die Kolonne geleitet.

Durchführung der Bestimmung

Die Substanz wird im CO_2-Strom desaminiert. Um mehr Gasvolumen zu erhalten, werden extremere Reaktionsbedingungen als sonst üblich angewendet, und zwar wird 10 Minuten lang in einem Wasserbad auf 80° C erhitzt. Nach dem Abkühlen spült man das entwickelte Gas mit einer Geschwindigkeit von 25 Blasen/10 Sekunden durch den NO-Wäscher in das Azotometer (*4*) über.

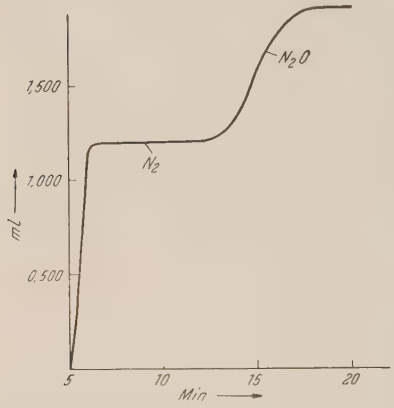


Abb. 3. Trennung von N_2 und N_2O (Integralkurve)

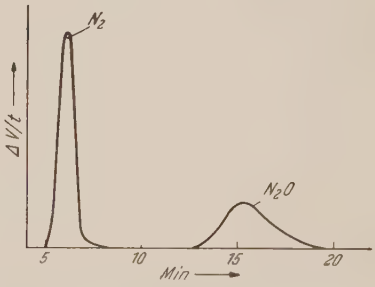


Abb. 4. Trennung von N_2 und N_2O (Differentialkurve)

Zur Chromatographie dieses Gases schließt man das Azotometer (*4*) mit dem Spülröhrchen (*5*) an die Kolonne (*6*) und spült den Chromatograph mit Kohlendioxyd luftfrei. Sobald im Azotometer (*8*) Mikroblasen auftreten, drückt man die Gasprobe aus dem Azotometer (*4*) in die Kolonne. Hierzu verbindet man das Niveaugefäß des Azotometers (*4*) mit einem Handgebläse und drückt die Azotometerlauge bis zum Spülrohr empor.

Hierauf entwickelt man das Chromatogramm, indem man durch die Kolonne Kohlendioxyd leitet. In unserem Falle betrug die Gasgeschwindigkeit 0,4 ml/sek. Nach etwa 4 Minuten werden die Mikroblasen größer, der Stickstoff tritt aus der Kolonne. Sobald der vorhandene Stickstoff ausgespült ist, kommen wieder Mikroblasen. Man liest nun das genaue Volumen ab. In der 13. Minute wiederholt sich derselbe Vorgang mit N_2O. Da vor und nach dem N_2O Mikroblasen auftreten, ist noch ein Volumen von 0,005 ml N_2O eindeutig zu erkennen.

Die Abb. 3 und 4 zeigen ein auf diese Weise hergestelltes Chromatogramm, und zwar ist in Abb. 3 das jeweilige Volumen, das im Azotometer

(*8*) beobachtet wurde, gegen die Zeit aufgetragen (Integralkurve). Abb. 4 zeigt denselben Versuch mit den Volumenänderungen pro Zeiteinheit als Ordinate und der Zeit als Abszisse (Differentialkurve). Die nach diesen Arbeitsgängen ermittelten Analysenresultate sind in den obigen Tabellen wiedergegeben.

Zusammenfassung

Das bei der Aminostickstoffbestimmung nach *van Slyke* anfallende Azotometergas wurde gaschromatographisch untersucht, um die Frage zu klären, ob das bisher als Stickstoff angesehene Gas in allen Fällen einheitlich ist. Hierzu wurde die Aminostickstoffapparatur mit einem Gaschromatographen nach *Janak* gekoppelt. Es wurde das überraschende Ergebnis erhalten, daß bei Verbindungen, bei denen bisher zu hohe Aminostickstoffwerte beobachtet wurden — positive Anomalien —, auch das Azotometergas nicht einheitlich ist, sondern neben Stickstoff noch beträchtliche Mengen N_2O enthält. Das Auftreten von N_2O, das chromatographisch noch in Mengen bis zu 0,005 ml nachweisbar ist, ist demnach ein sicheres Kennzeichen für anomale, das heißt zu hohe Aminostickstoffwerte. Eine Ausnahme bildet nur die Harnsäure, die reinen Stickstoff liefert. Auch das N_2/N_2O-Verhältnis vieler anomal reagierender Verbindungen wurde untersucht und dabei gefunden, daß diese Relation je nach der Gruppierung, die die Anomalie verursacht, verschieden ist.

Summary

The azotometer gas resulting from the determination of amino-nitrogen by the *van Slyke* method was studied gas chromatographically to obtain information as to whether this gas, which has previously been regarded as nitrogen, is uniform in all instances. For this purpose, a *Janak* gas chromatograph was connected with the amino-nitrogen apparatus. The astounding result was obtained that in the case of compounds which in the past gave too high amino-nitrogen values – positive anomalies – the azotometer gas is not uniform, but in addition to nitrogen contains considerable portions of N_2O. The occurrence of nitrous oxide, which can be detected chromatographically even in amounts down to 0.005 ml, is therefore a reliable indication of anomalous, i. e. too high amino-nitrogen values. Uric acid, which yields pure nitrogen, is the only exception. A study was also made of the N_2/N_2O ratio of many compounds which react anomalously, and it was found that this ratio varies, depending on the grouping which causes the anomaly.

Résumé

Le gaz qui se dégage dans l'azotomètre, lors de la détermination de l'azote aminé par la méthode de *van Slyke*, et qui était considéré dans tous les cas comme de l'azote pur, a été soumis à une étude de chromatographie en phase gazeuse afin de rechercher s'il était véritablement unique. A cette fin, l'appareil de dosage de l'azote aminé a été relié à un appareil de chromatographie en phase gazeuse d'après *Janak*. On a obtenu ainsi un résultat

surprenant, savoir que, pour des combinaisons donnant lieu à des résultats trop élevés en azote aminé (anomalie positive), on constate également que le gaz de l'azotomètre n'est pas unique, mais qu'il contient, à côté de l'azote, des quantités considérables de N_2O. L'apparition de N_2O qu'il est possible d'identifier par chromatographie, en quantités s'abaissant à 0,005 ml, est par conséquent un indice certain d'anomalie qui conduit à des résultats trop élevés en azote aminé. L'acide urique seul constitue une exception, car il donne naissance à de l'azote pur. Le rapport N_2/N_2O de nombreuses substances réagissant de façon anormale a été également étudié et l'on a constaté qu'il variait, suivant le groupement qui est responsable de l'anomalie constatée.

Literatur

[1] *C. L. A. Schmidt*, J. Biol. Chem. **82**, 587 (1929).

[2] *M. Schenk*, Z. physiol. Chem. **282**, 88 (1947); **286**, 270 (1951); Mh. Veterinärmedizin **1955**, 509; Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 198 (1942); **76**, 874 (1943). *M. Schenk* und *J. Reschke*, Z. physiol. Chem. **268**, 267 (1941).

[3] *H. E. Carter* und *S. R. Dickman*, J. Biol. Chem. **149**, 571 (1943).

[4] *M. A. Abdel-Akher* und *W. M. Sandström*, Arch. Biochemistry **30**, 407 (1951).

[5] *L. A. Sluyterman* und *M. Kooistra*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **70**, 1045 (1951).

[6] *A. T. Austin*, J. Chem. Soc. (London) **1950**, 149.

[7] *G. Kainz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 349.

[8] *D. D. van Slyke* in *E. Abderhaldens* Handb. d. biol. Arbeitsmeth., Abt. 1, Teil 7. Wien: Urban &. Schwarzenberg. 1925. S. 263.

[9] *G. Kainz* und *F. Schöller*, Naturwiss. **42**, 209 (1955).

[10] *G. Kainz* und *F. Schöller*, Z. physiol. Chem. **301**, 259 (1955).

[11] *G. Kainz* und *F. Schöller*, Biochem. Z. **327**, 292 (1955).

[12] *T. C. Sutton*, J. Scient. Instruments **15**, 133 (1938).

[13] *E. Cremer* und *F. Prior*, Z. Elektrochem. **55**, 66 (1951); *E. Cremer* und *R. Müller*, Z. Elektrochem. **55**, 217 (1951); vgl. auch Angew. Chemie **70**, 42 (1958).

[14] *J. Janak*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1038; Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **19**, 684 (1954).

[15] *W. M. Latimer*, Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aequous Solutions. New York: Prentice Hall. 1939. S. 90.

Ecole nationale supérieure de chimie de Paris

Sur le dosage gravimétrique du sulfate de baryum en présence de fer

Par

Yves Jeannin et **Clément Duval**

(Reçu le 28 mai 1958)

On sait que le dosage gravimétrique de l'ion sulfate est troublé en présence de fer et que l'on recommande généralement d'éliminer ce dernier avant la précipitation du sulfate de baryum. L'importance, la nature et la cause de la surcharge ont donné lieu à des idées contradictoires. Nous voulons apporter notre contribution à l'étude de ce phénomène.

Importance de la surcharge. Des expériences comparatives montrent que la quantité de fer retenue par un précipité est sans rapport avec celle qui est présente dans la solution. La quantité maximum fixée dans nos expériences est 1,08% sur un poids de sulfate de baryum «sec» de 0,2127 g; ce fer provient d'une solution de chlorure non saturée; la précipitation ayant lieu à l'ébullition et la durée de mûrissement étant 18 heures à 15°. Le dosage de ce fer a été effectué gravimétriquement, par voie microchimique, sous forme d'oxinate.

Nature de la surcharge. Il est bien connu que le sulfate de baryum, produit colloïdal, peut retenir par adsorption un grand nombre de corps colorés ou non, colloïdaux ou non. Déjà, nous avons montré avec *J. Lecomte*[4] que le sulfate de baryum teint avec du permanganate de potassium, présentait toujours le même spectre infrarouge sans aucun indice de combinaison. Cependant, dans le cas des sels de fer, différents auteurs ont avancé l'idée d'une combinaison (*Jannasch* et *Richards*[1], *Balareff*[2]). Ce dernier auteur a proposé une formule de complexe $Ba[Fe(SO_4)_2]_2 . n\,H_2O$ dont l'existence nous paraît bien douteuse.

D'abord, la quantité de fer trouvée est trop faible pour justifier une telle composition et elle ne présente aucune constance.

Ensuite, nous avons enregistré sur poudre, entre 6 et 15 μ, sur l'appareil Perkin-Elmer 12-C les spectres du sulfate de baryum seul et avec des quantités variables de fer jusqu'au maximum trouvé plus haut.

Tous ces spectres sont identiques à celui du sulfate de baryum pur. Les deux bandes très fortes mesurées pour 1115 et 1074 cm^{-1} ne changent ni de place ni de forme, ce qui ne manquerait pas de se produire s'il y avait combinaison. De plus, dans l'hypothèse du complexe annoncé ci-dessus, il faudrait s'attendre à l'apparition de bandes nouvelles, ce qui n'a pas lieu malgré la sensibilité de la méthode infrarouge.

L'analyse plus poussée du précipité de sulfate de baryum surchargé indique qu'il n'y a pas d'ions Cl^- retenus. La quantité d'eau, elle-même, est exactement celle du sulfate de baryum seul. La courbe de thermolyse réalisée à raison de 300°/heure, sur 188,1 mg de précipité est rigoureusement identique à celle tracée sur du sulfate de baryum par *S. Peltier* et *C. Duval*[3] avec perte d'eau régulière de 2,8% entre 158° et 950°. Cette eau n'est pas retenue par le fer qui se trouve ainsi sous forme Fe_2O_3. Le spectre infrarouge dans la région de 3 μ n'indique d'ailleurs pas la présence de groupements OH. Notons que l'oxyde de fer Fe_2O_3 est transparent dans la région étudiée.

Nous avons alors examiné par les rayons X, du sulfate de baryum chargé de quatre quantités différentes de fer. On se trouve, bien entendu, à la limite de précision de la méthode. Cependant, il n'a été observé ni déplacement des raies ni apparition de raies supplémentaires. La seule différence à noter réside dans un élargissement des raies, s'accentuant avec la charge en fer; l'état de cristallisation devient moins bon sans toutefois devenir franchement mauvais.

Une hypothèse consiste à admettre que l'oxyde de fer est adsorbé. Le phénomène étant superficiel, il est plausible de considérer l'édifice cristallin comme n'étant pas modifié, mais remarquons bien qu'avec les réactifs sensibles du fer, on ne peut pas le mettre qualitativement en évidence.

Une autre hypothèse consiste à admettre la formation d'un composé d'insertion où l'oxyde de fer Fe_2O_3 viendrait s'introduire dans le réseau ionique du sulfate de baryum.

En effet, si l'on opère en présence de chlorure de fer-III, l'hydrolyse se manifeste suivant:

$$2\ FeCl_3 + 3\ H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6\ HCl.$$

Toutes les causes favorisant habituellement cette hydrolyse auront donc pour effet de produire une élévation de la surcharge en fer. Inversement, on arrive à rendre l'insertion insignifiante en faisant la production du sulfate de baryum dans le plus petit volume d'eau possible, en opérant à froid et dans un milieu saturé d'acide chlorhydrique. Pratiquement, ces conditions s'opposent à un traitement rapide du précipité.

La combinaison directe du fer avec le sulfate de baryum étant exclue, l'adsorption étant rejetée à cause de la dissimulation du fer à ses réactifs

dans le sulfate de baryum, il ne reste à notre disposition qu'une distribution analogue à celle des apatites renfermant du fluorure de calcium ou de la chaux *(Montel*[5]*)* ou bien de l'urée ou de la thio-urée renfermant des hydrocarbures *(Schlenk*[6]*)*.

Ni la spectrographie infrarouge ni la spectrographie par rayons X ne permettent de conclure avec certitude; il nous faut donc attendre l'application d'une nouvelle technique pour connaître la cause permettant à l'oxyde de fer d'être si fortement emprisonné.

Résumé

L'analyse par spectrographie infrarouge et par rayons X indique que le fer n'est pas combiné au sulfate de baryum précipité mais retenu fortement en quantités relativement faibles (1% au maximum), tout en colorant intensément le précipité. Il est très probable qu'il s'agisse d'une insertion sous forme d'oxyde à l'exclusion d'eau, d'oxhydriles et d'anions chlore.

Zusammenfassung

Infrarot- und röntgenspektrographische Analysen ergaben, daß Eisen mit Bariumsulfat bei dessen Fällung keine Verbindung bildet, daß aber relativ geringe Mengen (maximal 1%) sehr hartnäckig festgehalten werden. Dadurch wird der Niederschlag intensiv gefärbt. Wahrscheinlich handelt es sich um Einschlüsse des Eisens in Form des wasserfreien Oxyds und des Oxydhydrats und der Chlorionen.

Summary

Analysis by infrared spectrography and by x-rays indicates that iron is not combined with precipitated barium sulfate but is held firmly in relatively small amounts (1% maximum), though strongly coloring the precipitate. It is very likely that this involves entrance in the form of anhydrons oxide, hydrated oxide and chlorine anions.

Bibliographie

[1] *P. Jannasch* et *T. Richards*, J. prakt. Chem. **39**, 332 (1889).

[2] *D. Balareff*, Z. anorg. Chem. **174**, 301 (1928).

[3] *S. Peltier* et *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **1**, 360 (1947).

[4] *J. Lecomte* et *C. Duval*, Proceedings of the International Symposium, Göteborg (12 juin 1952), p. 505.

[5] *G. Montel*, Thèse, Paris. 1956.

[6] *W. Schlenk*, jun., Ann. Chem. **565**, 204 (1949).

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien

Beitrag zur Papierchromatographie aromatischer Nitroverbindungen

Von

M. Perpar, M. Tišler und Ž. Vrbaški

(Eingegangen am 6. Juni 1958)

Da besonders aromatische Nitroverbindungen eine wichtige Gruppe organischer Verbindungen darstellen, wurden mehrere Methoden zu deren papierchromatographischer Trennung studiert[1–6]. So ermittelte *Franc*[1,2] die geeigneten Bedingungen für die Trennung von Dinitrobenzolen, Dinitronaphthalinen und Dinitroanthrachinonen, *Prey* und *Kabil*[4] aber studierten die papierchromatographische Trennung von 21 aromatischen Nitroverbindungen. Die letztgenannten Autoren verwendeten verschiedene Lösungsmittelgemische, wie Butanol : Methanol : Ameisensäure (83 : 15 : 2), Petroläther : Methanol : Äthylacetat (65 : 15 : 20) und Butanol (wassergesättigt) : Methanol : Ameisensäure : Wasser (75 : 15 : 2 : 8), auf acetyliertem Papier. Weiters sind auch einige Verfahren zur papierchromatographischen Trennung von Nitrophenolen bekannt[7].

Bei unseren Versuchen verwendeten wir mit einer Petroleumfraktion imprägniertes Papier (Schleicher und Schüll 2043b) und zwei Lösungsmittelgemische, bestehend aus Äthanol : Wasser (4 : 3 oder 3 : 5). Die Wanderung der Nitroverbindungen wurde mittels ihrer Fluoreszenz im UV-Licht verfolgt.

Es wurde versucht, einige Gemische von Nitroverbindungen papierchromatographisch zu trennen, jedoch wurden dabei in manchen Fällen niedrigere R_f-Werte für einzelne Komponenten ermittelt. Differenzen bis zu 0,22 von den üblichen R_f-Werten wurden besonders im Falle von 1,3,5-Trinitrobenzol als zweiter Komponente beobachtet, was auf die Bildung von Additionsverbindungen zurückzuführen ist. Unter Verwendung des Lösungsmittelgemisches Äthanol : Wasser (4 : 3) konnte z. B. eine gute Trennung von 1-Nitro-, 1,5-Dinitro- und 1,8-Dinitronaphthalin erzielt werden. Dabei wurden folgende R_f-Werte gefunden: 1-Nitro-: 0,25, 1,5-Dinitro-: 0,00 und 1,8-Dinitro-naphthalin: 0,74.

Ferner haben wir versucht, die Nitroverbindungen nach der chromatographischen Trennung zu eluieren und quantitativ zu bestimmen. Die aufgetragene Menge an Nitroverbindungen betrug 2 bis 6 μg. Die Methode scheint in den meisten Fällen auf 5 bis 10% genau zu sein, jedoch wurden bei einigen Nitroverbindungen größere Abweichungen bzw. ganz unbrauchbare Resultate erhalten (z. B. m-Dinitrobenzol, 1,3,5-Trinitrobenzol, 2,4,6-Trinitrotoluol, 1-Nitro- und 1,5-Dinitronaphthalin, p-Nitro- und 3,5-Dinitro-benzoesäure). Einige Beispiele sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Experimenteller Teil

Zur Papierchromatographie wurde S & S 2043b verwendet, vor dem Gebrauch mit einer Petroleumfraktion (160 bis 190°) imprägniert und an der Luft $^1/_2$ Stunde getrocknet. Meistens wurden 0,05 ml äthanolischer Lösung von der Konzentration 1 mg/ml mit einer Mikropipette aufgetragen, was 50 μg Nitroverbindung entspricht. Es wurde aufsteigend bei konstanter Raumtemperatur (24°) durch 12 bis 15 Stunden chromatographiert, wobei eine Laufhöhe von 18 bis 20 cm erreicht wurde. Die verwendeten Lösungsmittel und die entsprechenden R_f-Werte sind aus der Tabelle 1 ersichtlich. Nach dem Entwickeln wurden die Chromatogramme an der Luft getrocknet und die Flecken im UV-Licht sichtbar gemacht.

Tabelle 1. R_f-Werte von Nitroverbindungen in Äthanol-Wasser-Gemischen

	Lösungsmittel	
	1	2
m-Dinitrobenzol	0,55	0,50
1,3,5-Trinitrobenzol	0,40	0,36
2,4-Dinitrotoluol		0,40
2,4,6-Trinitrotoluol		0,26
m-Nitrophenol		0,80
p-Nitrophenol		0,82
2,4-Dinitrophenol	0,75	0,84
Pikrinsäure	0,75	0,85
Trinitro-m-kresol	0,90	
o-Nitroanilin	0,77	0,77
m-Nitroanilin	0,92	0,80
p-Nitroanilin	0,86	0,85
2,4-Dinitroanilin	0,88	0,80
p-Nitrobenzoesäure	0,82	
3,5-Dinitrobenzoesäure	0,70	
1-Nitronaphthalin	0,33	0,12
1,5-Dinitronaphthalin		0,00
1,8-Dinitronaphthalin		0,58

Lösungsmittel:
1. Äthanol (96%) : Wasser: 4 : 3.
2. Äthanol (96%) : Wasser: 3 : 5.

Versuche zur quantitativen Bestimmung von Nitroverbindungen

Eine bekannte Menge der gelösten Nitroverbindungen (2 bis 6 μg) wurde nach der obigen Methode auf einem 2 cm breiten Papierstreifen chromatographiert. Aus dem trockenen Chromatogramm wurde ein 1 bis 2 cm breites Band ausgeschnitten, auf dem sich die Nitroverbindung befand (ermittelt aus den R_f-Werten). Dieses Band wurde in kleinere

Teile zerschnitten und diese dann in einem Trichter mit 0,1- bis 0,3-ml-Portionen von spektroskopisch reinem Äthanol in einen 10-ml-Meßkolben eluiert; der Meßkolben wurde bis zur Marke gefüllt und ein aliquoter

Tabelle 2

Untersuchte Nitroverbindung	Wellenlänge nm	Aufgetragene Menge µg	Eluierte Menge µg	Differenz µg	Differenz %
p-Nitrophenol	313	5,75	5,5	0,25	4,4
		4,6	4,8	0,2	4,4
2,4-Dinitrophenol	252	3,45	3,5	0,05	1,5
		5,00	5,15	0,15	3,0
Pikrinsäure	335	3,95	4,1	0,15	3,8
		4,6	4,3	0,3	6,5
o-Nitroanilin	231	3,4	3,7	0,3	8,8
		4,0	3,6	0,4	10,0
	276	3,4	3,5	0,1	2,9
		4,0	3,75	0,25	6,3
m-Nitroanilin	235	5,6	5,5	0,1	1,8
	375	4,9	4,5	0,4	8,2
		5,6	5,1	0,5	8,9
p-Nitroanilin	375	4,7	4,65	0,05	1,1
		3,3	3,2	0,1	3,0
		5,35	5,05	0,3	5,6
		4,12	3,9	0,22	5,3
2,4-Dinitroanilin	258	3,7	3,9	0,2	5,4
		2,44	2,6	0,16	6,6
	335	3,7	3,45	0,25	6,8

Teil der Lösung für die Messungen der Extinktion mit Hilfe eines Spektrophotometers, Beckman DU, benützt. Die Wellenlängen, bei denen die Messungen durchgeführt wurden, entsprechen den Absorptionsmaxima der einzelnen Verbindungen[8,9]. Aus den vorher vorbereiteten Eichkurven wurde dann die eluierte Menge der Nitroverbindung ermittelt.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur papierchromatographischen Trennung aromatischer Nitroverbindungen beschrieben. Mit einer Petroleumfraktion (160 bis 190°) imprägniertes Papier S & S 2043b wurde verwendet, als Lösungsmittel diente Äthanol : Wasser (4 : 3 bzw. 3 : 5). Versuche, die Nitroverbindungen quantitativ zu eluieren und spektrophotometrisch zu bestimmen, waren in einigen Fällen mit einer Genauigkeit von 5 bis 10% (bei Mengen von 2 bis 6 µg) erfolgreich, in anderen Fällen waren aber die Fehler zu groß.

Summary

A method is described for the chromatographic separation of aromatic nitro compounds. Paper S & S 2043 b impregnated with a petroleum fraction (160–190°) was used; the solvent was ethanol-water (4 : 3 or 3 : 5). Attempts to elute the nitro compounds quantitatively and to determine them spectrophotometrically were successful in some cases with an accuracy of 5 to 10% (with amounts from 2 to 6 μg). In other instances the errors were too large.

Résumé

Description d'une méthode de séparation de combinaisons nitrées aromatiques par chromatographie sur papier. On a employé des papiers S & S 2043 b imprégnés d'une fraction de pétrole (160—190°) et le mélange éthanol-eau (4 : 3 ou encore 3 : 5) comme solvant. Des essais effectués à la fin d'éluer quantitativement les nitro-dérivés et de les doser par spectroscopie ont conduit dans quelques cas à une précision de 5 à 10% (pour des quantités de 2 à 6 μg), mais en d'autres cas l'erreur commise était trop élevée.

Literatur

[1] *J. Franc*, Chem. Listy **49**, 872 (1955).

[2] *J. Franc*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **20**, 1384 (1955).

[3] *A. G. Glazko*, *W. A. Dilland* und *M. G. Rebstock*, J. Biol. Chem. **183**, 679 (1950).

[4] *V. Prey* und *A. Kabil*, Mh. Chem. **87**, 625 (1956).

[5] *G. N. Smith* und *C. S. Worrell*, Arch. Biochem. **28**, 1 (1950).

[6] *A. Waksmundzki*, *J. Oščik* und *Z. Frelek*, Ann. Univ. M. Curie-Sklodowska, Sec. AA, **9**, 83 (1956).

[7] *R. J. Block*, *E. L. Durrum* und *G. Zweig*, A Manual of Paperchromatography and Paper Electrophoresis. New York: Academic Press. 1955. S. 223.

[8] *H. M. Hershenson*, Ultraviolet and Visible Absorption Spectra. New York: Academic Press. 1956.

[9] *W. A. Schroeder*, *P. E. Wilcox*, *K. N. Trueblood* und *A. O. Dekker*, Analyt. Chemistry **23**, 1740 (1951).

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Beiträge zur Papierchromatographie organischer Substanzen. II.

Präparative Mikromethoden in der Papierchromatographie

Von

V. Prey, A. Kabil* und H. Berbalk

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juni 1958)

Um die Papierchromatographie zu einer allgemeiner anwendbaren analytisch-organischen Mikromethode zu erweitern, wurde von uns vorgeschlagen, Reaktionen in kleinstem Maßstabe auf Glasfaserpapier durchzuführen[1]. Das Glasfaserpapier dient dabei einerseits als „zweidimensionales Reaktionsgefäß", anderseits als „zweidimensionaler Schütteltrichter".

Wir entwickelten als Spezialapparaturen für solche Reaktionen einen Mikroautoklaven, der es ermöglicht, organisch-präparative Methoden mit 100 bis 500 μg Substanz auf Glasfaserpapier auch in der Wärme ablaufen zu lassen. Die dabei entstandenen Reaktionsgemische werden mit Hilfe einer Eluierungsapparatur am Glasfaserpapier gereinigt und können in rascher, einfacher Weise auf normales Chromatographiepapier übertragen werden.

Dies hat den Vorteil, daß man unter bekannten Bedingungen chromatographieren und alle bekannten R_f-Werte zum Vergleich heranziehen kann.

Die von uns angewendete Arbeitstechnik wird in den beiden folgenden Abschnitten allgemein und bei den einzelnen Derivaten speziell beschrieben.

Der Mikroautoklav

Der Mikroautoklav (s. Abb. 3) besteht aus einem zylindrischen, elektrisch heizbaren Kupferblock von 55 mm Durchmesser und 50 mm Höhe, dessen obere Stirnfläche mit einer elektrolytisch niedergeschlagenen

* Teile der Dissertation *A. Kabil*, Technische Hochschule Wien 1958.

Rhodiumschicht überzogen ist, und einem Deckelblock von gleichem Durchmesser und 15 mm Höhe, dessen Grundfläche ebenfalls mit einer Rhodiumschicht versehen ist. Der Deckelblock sitzt mit einer ringförmigen Nut von 26 mm Durchmesser auf dem Unterteil auf und kann an diesen mit Hilfe dreier Schrauben angepreßt werden.

Die Oberseite des Unterteils weist in ihrer Mitte eine kreisförmige Vertiefung von 22 mm Durchmesser auf, in die ein perforiertes Porzellanplättchen (Goochplatte) eingepaßt ist.

Im Deckelteil befindet sich, ebenfalls in der Mitte der Stirnfläche, innerhalb der Nut, eine kreisförmige Vertiefung von gleichem Durchmesser wie die im Unterteil, in der eine runde Glassinterplatte mittels eines rhodiumüberzogenen Sprengringes befestigt ist. Die Dichtungsnut des Oberteils schließt somit den inneren „Reaktionsraum", der aus den Vertiefungen in beiden Blockteilen besteht, ab. Da sämtliche Metallteile innerhalb des Reaktionsraumes rhodiniert sind, ist ein Angriff durch stark saure oder alkalische Reagenzien praktisch ausgeschlossen.

Ein quadratisches Glasfaserpapierblättchen von ungefähr 3 cm Seitenlänge, auf dessen Mitte das Reaktionsgemisch mittels Mikropipetten aufgebracht wurde, wird direkt auf die Goochplatte aufgelegt. Dann wird der Deckelteil aufgesetzt. Durch Anziehen der Schrauben wird die ringförmige Nut des Oberteils auf das am Unterteil plan aufliegende Glasfaserpapier aufgepreßt. Der zusammengepreßte ringförmige Teil des Glasfaserpapiers wirkt als Dichtung für den Innenteil des Mikroautoklaven. Auf dem innen eingeschlossenen kreisförmigen Teil des Glasfaserpapiers, in dem das Reaktionsgemisch aufgesaugt ist, findet dann die Reaktion beim Erhitzen statt.

Der Unterteil des Autoklaven wird mit einer elektrischen Heizwicklung, die über einen geeichten Schiebewiderstand geregelt werden kann, geheizt. Zur Temperaturkontrolle wird in den unteren Kupferblock außerdem ein Thermometer eingesetzt, dessen Quecksilberkugel knapp unter dem Reaktionsraum liegt. Der Autoklav kann ohne weiteres auf Temperaturen von 250 bis 300° C erhitzt werden, ohne daß das Glasfaserpapier innen Schaden nimmt. In der Praxis ist eine so hohe Temperatur aber meist nicht notwendig.

Zum raschen Abkühlen kann der Autoklav mit seinem untersten Teil in Wasser gekühlt werden.

Reaktionen im Autoklaven, bei denen die entstehenden Reaktionsprodukte schwer flüchtig oder fest sind, bereiten keine Schwierigkeiten. Wird die Reaktionstemperatur erreicht, so fallen die Produkte am Papier aus. Als Beispiele seien die Reaktionen zu Pyridiniumsalzen von Alkylhalogeniden, zu Kaliumxanthogenaten von aliphatischen Alkoholen und die Umsetzungen von Estern zu Kaliumhydroxamaten am Papier erwähnt. Die genauen Arbeitsbedingungen am Papier sind in den entsprechenden

Kapiteln beschrieben. Ist einer der Reaktionspartner leichter flüchtig, so kann ein Überschuß davon in die Vertiefung unter die Goochplatte gegeben werden, der dann verdampft und mit dem anderen Reaktionspartner am Papier reagiert.

Die im Deckelteil befindliche Glassinterplatte hat die Aufgabe, entstehende leicht flüchtige oder gasförmige Reaktionsprodukte aufzunehmen.

Die Eluierungsapparatur

Zur quantitativen Eluierung der Substanzen aus dem Glasfaserpapier wurde eine einfache, wirksame Apparatur entwickelt, in der je nach dem verwendeten Lösungsmittel der Eluierungsvorgang nicht länger als 15 bis 30 Minuten in Anspruch nimmt (s. Abb. 1, 2).

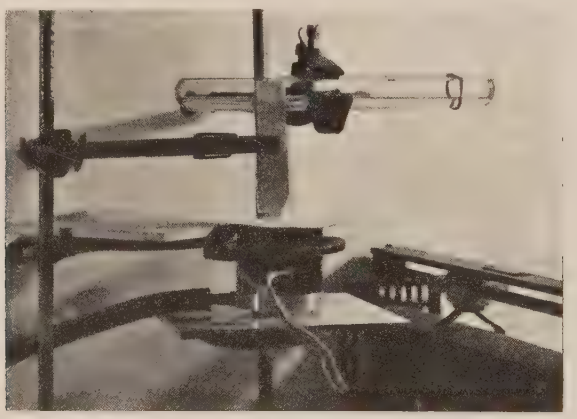


Abb. 1. Eluierungsapparatur

Ein kreisförmiges Blättchen Glasfaserpapier von ungefähr 2,5 cm Durchmesser, in dem sich die zu eluierende Substanz befindet, wird zwischen zwei 2 cm breite Glasfaserpapierstreifen gelegt. Diese beiden äußeren Streifen überlappen sich, und zwar so, daß damit das mittlere zu eluierende Scheibchen, wie in der Abbildung gezeigt, gedeckt wird. Die ganze Anordnung wird zwischen zwei plane Glasplatten, am besten Objektträger, gepreßt, um rasches Durchsaugen des Lösungsmittels zu gewährleisten und Verdampfen zu vermeiden. Die Anordnung wird dann, wie in der Abb. 1 gezeigt, in eine Klammer vertikal eingespannt.

Das Lösungsmittel, das durch den oberen Streifen aus einem kleinen Glastrog angesaugt wird und durch den unteren spitz verlaufenden Streifen abfließt, muß das mittlere, die Substanz tragende Scheibchen in seiner ganzen Ausdehnung durchfließen. Es muß beachtet werden, daß der untere zugespitzte Glasfaserpapierstreifen nicht mehr als 10 mm

zwischen den Glasplatten herausragt. Sonst würde zuviel Lösungsmittel an der freien Oberfläche des Glasfaserpapiers verdampfen, bevor es die untere Spitze erreicht.

Das abfließende Lösungsmittel mit der eluierten Substanz kann nun direkt auf Chromatographiepapier oder aber auf ein anderes Scheibchen Glasfaserpapier übertragen werden, auf dem weitere Reaktionen ausgeführt werden können.

Außer Wasser und Äther werden vorzugsweise andere leicht flüchtige Lösungsmittel verwendet, die, auf das Chromatographiepapier aufgebracht, rasch verdampfen.

Um die auf das Chromatographiepapier übertragenen Flecke klein zu halten, wurde ein elektrischer Heiztisch konstruiert, der eine rasche Verdampfung des aufgebrachten Lösungsmittels bewirkt und so den Fleck auf eine kleine Fläche konzentriert.

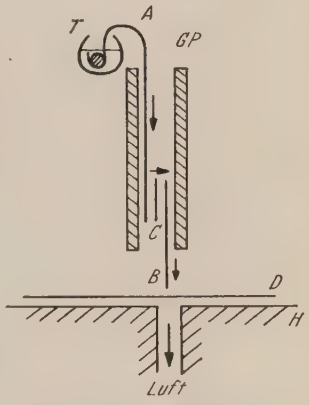


Abb. 2. Eluierungsapparatur mit Heiztisch (schematisch). Pfeile zeigen den Weg des Lösungsmittels. *A* = oberer Glasfaserpapier-Eluierungsstreifen, *B* = = unterer spitz verlaufender Glasfaserpapier-Eluierungsstreifen, *C* = zu eluierendes Glasfaserpapierblättchen, *D* = Chromatographiepapier *H* = Heiztisch, *GP* = Glasplatten (Objektträger), *T* = Glastrog

Dieser Heiztisch besteht aus einem elektrisch heizbaren, zylindrischen Aluminiumblock von ungefähr 6,5 cm Höhe und 6 cm Durchmesser, der in der Mitte mit einer axialen Bohrung von 6 mm Durchmesser versehen ist. Das Chromatographiepapier, auf das die eluierte Substanz übertragen werden soll, wird so auf die plane obere Stirnfläche des Blockes gelegt, daß der Startpunkt des aufzutragenden

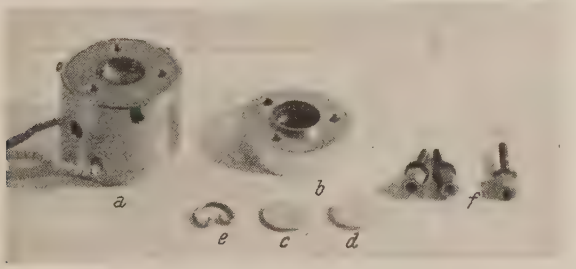


Abb. 3. Mikroautoklav offen. *a* = Unterteil mit Heizung, *b* = Deckelteil, *c* = Goochplatte, *d* = Glassinter, *e* = Sprengring, *f* = Schrauben

Flecks auf die kreisförmige Öffnung zu liegen kommt. Durch die Bohrung wird mit einer Wasserstrahlpumpe Luft angesaugt (s. Abb. 1, 2), wodurch das Papier an dieser Stelle haftet und sich nicht verschiebt. Die untere Spitze des Eluierungsstreifens wird nun auf das Chromatographiepapier

am Startpunkt aufgesetzt. Die Heizung des Tisches wird mit einem geeichten Schiebewiderstand so geregelt, daß die Temperatur an der Stirnfläche, je nach dem zu verdampfenden Lösungsmittel, zwischen 40 und 100° C beträgt.

Sobald das Lösungsmittel mit der eluierten Substanz die untere Spitze des Glasfaserpapierstreifens erreicht hat, wird es vom Chromatographiepapier aufgesaugt. Die Absaugvorrichtung und die geheizte Tischplatte bewirken sehr rasches Verdampfen des Lösungsmittels und verhindern, daß sich der Fleck mit der eluierten Substanz über den Rand der Bohrung hinaus ausbreitet. Die eluierte Substanz wird also auf diese Weise einfach und rasch auf einen kleinen Fleck konzentriert. Dies ist für die Papierchromatographie wichtig, da der Durchmesser des Startflecks die Güte des Chromatogramms beeinflußt.

Mikronachweis von Alkylhalogeniden

Es werden 100 bis 500 μg des zu untersuchenden Alkylhalogenids oder eine entsprechende Menge eines Gemisches auf Glasfaserpapier aufgebracht und mit der gleichen Menge wasserfreien Pyridins versetzt. Bei leicht flüchtigen Alkylhalogeniden, die in der Kälte reagieren, wird am besten das Pyridin zuerst aufgetropft. Erfolgt die Reaktion erst in der Hitze, so wird das Glasfaserpapier in dem Mikroautoklaven auf 100° C erhitzt. Bei der Umsetzung höherer Alkylhalogenide ist es von Vorteil, wenn man höher erhitzt (bis 160° C) und in die Ausnehmung unter dem Goochplättchen, auf dem das Papier liegt, einen Tropfen Pyridin gibt. Dieses verdampft und reagiert leicht mit dem Alkylhalogenid am Glasfaserpapier.

Bei niedrig siedenden Chloriden oder Bromiden, die schwer reagieren, wird ein Tropfen des Halogenids unter die Goochplatte gegeben, verdampft und reagiert so mit dem Pyridin am Papier.

Das Glasfaserpapier mit den gebildeten Pyridiniumsalzen wird dann in der Eluierungsapparatur mit reinem Methanol eluiert und auf normales Chromatographiepapier in der beschriebenen Weise übertragen[2].

Mikronachweis tertiärer Amine als Methyljodidammoniumsalze

Von Aminen, die in der Kälte reagieren, empfiehlt es sich, zuerst 100 bis 500 μg oder weniger auf das Glasfaserpapier aufzutragen und dann erst das leicht flüchtige Methyljodid.

Reagiert das Amin erst in der Hitze und arbeitet man im Autoklaven, wird nur das Amin auf das Papier aufgetragen. Ein Überschuß an Methyljodid wird in den Raum unter dem Goochplättchen gegeben, der Autoklav sofort verschlossen und langsam erwärmt. Das Amin reagiert dann leicht mit dem verdampfenden Methyljodid.

Die gebildeten Methylammoniumsalze werden mit reinem Methanol in der Eluierungsapparatur eluiert und auf normales Chromatographiepapier übertragen[3].

Mikronachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe und Arylhalogenide

Die Nitrierung ist ein sehr gutes Beispiel für die Ausführung einer Reaktion im Mikromaßstab unter scharfen Bedingungen auf Glasfaserpapier.

Ungefähr 100 bis 500 μg des aromatischen Kohlenwasserstoffes oder Arylhalogenids werden auf ein kreisförmiges Scheibchen Glasfaserpapier von ungefähr 30 mm Durchmesser aufgebracht und sofort mit 10 bis 15 μl kalter rauchender Salpetersäure nitriert. Feste Substanzen werden in 5 bis 10%iger methanolischer Lösung auf das Papier gebracht. Der Aromat kann mit einer gewöhnlichen graduierten Mikropipette auf das Papier gebracht werden. Zum Aufbringen der Salpetersäure wird eine Giftpipette empfohlen.

Die eintretende Reaktion wird durch momentane Entwicklung eines dunkelbraunen Ringes nitroser Gase sichtbar, der innerhalb weniger Sekunden wieder verschwindet. Trotz der heftigen Reaktion tritt kein Verspritzen auf, wie es auf einer Porzellantüpfelplatte beobachtet werden kann. Die im Glasfaserpapier aufgesaugte Substanz bildet eine große Reaktionsoberfläche, die eine rasche Abfuhr der auftretenden Reaktionswärme erlaubt. Die zu nitrierende Verbindung wird immer zuerst auf das Glasfaserpapier gebracht.

Bevor das nitrierte Produkt auf Chromatographiepapier übertragen werden kann, muß die überschüssige Salpetersäure entfernt werden. Man kann sie Abrauchen, indem man das Glasfaserpapierscheibchen 10 bis 15 Minuten unter eine 250-W-Heizlampe legt und mit einem kleinen Ventilator Luft darüber streichen läßt. Die schwer flüchtige Nitroverbindung bleibt zurück. Eine andere Möglichkeit ist, am Glasfaserpapier selbst mit einem Tropfen gesättigter wäßriger Sodalösung zu neutralisieren und das Glasfaserpapierscheibchen vor dem Eluieren unter der Heizlampe zu trocknen. Es genügt im allgemeinen aber, die Salpetersäure einfach abzurauchen.

Vom Glasfaserpapier wird das von Salpetersäure befreite Nitroderivat in der beschriebenen Eluierungsapparatur entweder mit Methanol oder mit Äther, die beide gutes Lösungsvermögen für Nitroverbindungen haben, eluiert und auf acetyliertes Chromatographiepapier übertragen.

Papierchromatographischer Nachweis

Die Nitroderivate werden unter hydrophoben Bedingungen chromatographiert. Als Papier dient am besten acetyliertes Papier (S & S 2043b, acetyliert). Als Laufmittel werden die in der Tabelle angegebenen wasser-

freien Gemische (Petroläther-Methanol 65 : 35; Butanol-Methanol-Ameisensäure 83 : 15 : 2) verwendet. Die Nitroverbindungen sind am entwickelten Chromatogramm als dunkle Flecken auf dem leicht bläulich fluoreszierenden Papier im UV-Licht sichtbar. Sind die Flecke schwach sichtbar, so wird zur Hebung der Kontrastwirkung mit einer 0,01%igen Lösung von 3-Methylumbelliferron in Äthanol besprüht. Die fluoreszenzlöschenden Flecken heben sich dann von dem stark lichtblau fluoreszierenden Hintergrund scharf ab[2].

Tabelle 1. R_f-Werte der durch Nitrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe und Arylhalogenide erhaltenen Reaktionsprodukte im Vergleich zu bekannten R_f-Werten aromatischer Nitroverbindungen

Laufmittel: Petroläther ..... 65 Papier: S & S 2043 b, acetyliert
Methanol 15
Äthylacetat 20

Nitrierte Substanz	R_f-Wert (gefunden nach Nitrierung)	Nitroverbindungen	R_f-Wert (zum Vergleich)
Benzol	0,79	Nitrobenzol	0,76
		Dinitrobenzol ortho	0,46
		meta	0,46
		para	0,44
		Trinitrobenzol	0,42
Toluol	0,56	Nitrotoluol ortho	0,56
		meta	0,55
		para	0,56
		2,6-Dinitrotoluol	0,52
		Trinitrotoluol	0,59
p-Xylol	0,68	Nitroxylol (1,2,3)	0,69
		Dinitroxylol	0,61
Naphthalin	0,53	Dinitronaphthalin (1,8) ..	0,54
		1-Nitronaphthalin	0,73
Diphenyl	0,38		
Chlorbenzol	0,73	Chlornitrobenzol	0,74
Brombenzol	0,69	Bromnitrobenzol	0,70
Jodbenzol	0,65	Jodnitrobenzol	0,63
Dichlorbenzol	0,53	Dichlornitrobenzol	0,51

In der Tabelle 1 sind die R_f-Werte der nitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffe und Arylhalogenide angegeben, daneben zum Vergleich die der entsprechenden Nitroverbindungen. Außerdem sind R_f-Werte einiger Dinitro- und Polynitroverbindungen angeführt. Aus den R_f-Werten der von uns erhaltenen Reaktionsprodukte ist ersichtlich, daß sich bei der Nitrierung mit kalter rauchender Salpetersäure aus Benzol, Alkylbenzolen, Arylhalogeniden und den verschiedenen chlorierten Benzolen immer das Mononitroderivat bildet, bei Naphthalin das Dinitroderivat.

Mikronachweis primärer und sekundärer aliphatischer Alkohole

100 bis 500 μg des zu analysierenden Alkohols oder Gemisches werden auf ein Scheibchen Glasfaserpapier aufgetragen und mit 10 μl 5-n wäßriger KOH versetzt. Das Blättchen wird in den Mikroautoklaven eingelegt; in den Raum unter der Goochplatte werden 30 bis 50 μl Schwefelkohlenstoff gegeben und 5 μl auf das Papier selbst. Der Autoklav wird dann verschlossen und auf 60 bis 70° C erwärmt. Man kühlt ab, eluiert die gebildeten Kaliumxanthogenate in der beschriebenen Eluierungsapparatur mit Methanol und überträgt das Eluat sofort auf normales Chromatographiepapier. Wegen der großen Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffes ist es nicht angebracht, das Kaliumalkoholat am Glasfaserpapier allein mit Schwefelkohlenstoff zu versetzen. In anfänglichen Versuchen wurde das Alkoholat am Papier in der Kälte mit Schwefelkohlenstoff behandelt, es reagierten nicht einmal die niederen Alkohole zur Gänze, die höheren fast überhaupt nicht. Bei Behandeln mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff wurde nur der Alkohol verwaschen. Beim leichten Erwärmen im Autoklaven hingegen kann der verdampfende Schwefelkohlenstoff vollständig mit dem Alkoholat reagieren.

Tabelle 2. R_f-Werte aliphatischer Alkohole in Form ihrer Xanthogenate

Laufmittel: n-Butanol, gesättigt mit konz. Ammoniak
Papier: S & S 2043 b, gewöhnlich

	R_f gefunden
Methanol	0,23
Äthanol	0,33
n-Propanol	0,44
Isoamylalkohol	0,57
n-Butanol	0,55
iso-Butanol	0,54
n-Hexanol	0,75
n-Octylalkohol	0,10
n-Nonylalkohol	0,14
Benzylalkohol	0,48

Aufgetragene Gemische konnten ohne weiteres getrennt werden. Selbst ein qualitativer Nachweis kleiner Mengen Methanol in Äthanol ist auf diese Weise möglich.

Papierchromatographischer Nachweis

Die eluierten Kaliumxanthogenate werden auf normales Chromatographiepapier (S & S 2043b) übertragen und in n-Butanol, das mit konz. Ammoniak gesättigt ist, aufsteigend chromatographiert. Die Xanthogenate laufen als Ammoniumsalze. Die Trennung zwischen den einzelnen homologen primären Alkoholen ist sehr zufriedenstellend und die R_f-Werte (s. Tabelle 2) stehen in überraschend gutem Einklang mit den von *Kariyone* und *Hashimoto*[4] angegebenen, die die Kaliumxanthogenate auf normalem präparativem Weg herstellten und in n-Butanol, 2% KOH enthaltend, chromatographierten.

Zur Sichtbarmachung der Xanthogenate auf dem Papier wird mit einer 3%igen Lösung von Phosphormolybdänsäure in wäßriger Salzsäure

(HCl konz.: Wasser 1 : 1) besprüht. Die Substanzen werden sofort violett auf weißem Grunde sichtbar. Nach einigen Stunden verfärben sich die Flecke lichtblau. Die Chromatogramme sind, im Dunkeln gelagert, einige Wochen haltbar.

Mikronachweis von Carbonsäureestern

Zum Nachweis wurden die mit Hydroxylamin entstehenden Hydroxamsäuren verwendet.

Ungefähr 100 μg des zu analysierenden Esters werden mit einer Mikropipette auf ein Scheibchen Glasfaserpapier gebracht, mit 10 μl 5-n wäßriger KOH und 10 μl einer 1-n alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Das Scheibchen wird 10 Minuten im Mikroautoklaven auf 100° C erhitzt, dann abgekühlt und am Glasfaserpapier selbst mit 10 μl 5-n wäßriger Salzsäure angesäuert. Die am Papier befindliche freie Hydroxamsäure wird in der Eluierungsapparatur mit reinem Methanol eluiert und auf Chromatographiepapier übertragen.

Papierchromatographischer Nachweis

Der papierchromatographische Nachweis der Hydroxamsäuren flüchtiger und nichtflüchtiger Fettsäuren ist mehrfach beschrieben worden. *F. Micheel* und *H. Schweppe*[5] stellten auf präparativem Weg die Methylester von Fettsäuren dar, die sie dann zu Hydroxamaten umsetzten und als solche papierchromatographisch trennten.

Tabelle 3. R_f-Werte der aus Estern hergestellten Hydroxamsäuren

Laufmittel: n-Butanol 65
Methanol 35
Essigsäure 2
Papier: S & S 2043 b, acetyliert

	R_f gefunden
Äthylformiat	0,44
Äthylacetat	0,53
Propionsäuremethylester ...	0,58
Acetessigester	0,54
Amylacetat	0,53
Adipinsäuredimethylester ..	0,60
n-Buttersäureisoamylat	0,64

Wir übertrugen die eluierten freien Hydroxamsäuren auf acetyliertes Chromatographiepapier (S & S 2043b, acetyliert). Als Laufmittel diente ein Gemisch von n-Butanol, Methanol und Essigsäure (65 : 35 : 2). Zur Sichtbarmachung der Flecke auf den entwickelten Chromatogrammen wird mit einer 4%igen wäßrigen Lösung von $FeCl_3$ besprüht. Die Hydroxamsäuren werden als violette Flecke auf lichtgelbem Grund deutlich sichtbar (Tabelle 3).

Nachweis von Estern durch Verseifung

Anschließend wurden einige Versuche unternommen, leicht verseifbare Ester von Carbonsäuren ebenfalls auf Glasfaserpapier im Mikromaßstab zu verseifen und die gebildeten K-Salze der Säuren direkt zu chromatographieren.

Tabelle 4. R_f-Werte der Natriumsalze der bei Verseifung von Estern entstandenen Säuren

Laufmittel 1: n-Butanol 40
Propanol 20
Wasser 20

Laufmittel 2: n-Butanol 40
Propanol 40
Wasser 18
NaOH 0,1-n 2

Papier: S & S 2043 b

Ester	Natriumsalz	R_f mit Laufmittel 1	R_f mit Laufmittel 2
Äthylformiat	Na-Formiat	0,14	0,13
Amylacetat	Na-Acetat	0,15	0,15
n-Buttersäureisoamylat	Na-Butyrat	0,39	0,31
Propionsäuremethylester.....	Na-Propionat	0,24	0,23

Ähnlich wie bei der Umsetzung zu den Hydroxamaten werden die Ester in Mengen von 100 bis 500 μg auf Glasfaserpapier gebracht, mit 10 bis 20 μl einer alkoholischen 0,5-n NaOH versetzt und im Mikroautoklaven erhitzt. Die Na-Salze werden mit Methanol eluiert, auf gewöhnliches Chromatographiepapier (S & S 2043 b) übertragen und in einem Gemisch n-Butanol-Propanol-Wasser (40 : 20 : 20) oder in einem mit NaOH gepufferten Laufmittel [n-Butanol : Propanol : Wasser : wäßrige 0,1-n NaOH (40 : 40 : 18 : 2)] chromatographiert. Besprüht wird mit einer alkalisch eingestellten Lösung von Methylrot (Tabelle 4).

Zusammenfassung

Es wird vorgeschlagen, organisch-präparative Mikromethoden auf Glasfaserpapier durchzuführen und die erhaltenen Reaktionsprodukte papierchromatographisch zu identifizieren. Ein hierfür entwickelter Mikroautoklav dient zur Durchführung der Umsetzungen auf Glasfaserpapier in der Hitze. Eine einfache Eluierungsapparatur erlaubt, die Reaktionsprodukte zu reinigen, zu eluieren und auf normales Chromatographiepapier zu übertragen. Außerdem können in dieser Eluierungsapparatur Mikromengen auf Glasfaserpapier aufgebrachter Substanzgemische durch fraktionierte Eluierung mit verschiedenen Lösungsmitteln nach ihrer Löslichkeit getrennt werden.

Summary

It is suggested that organic preparative micro methods be conducted on glass fiber paper, and that the resulting reaction products be identified by paper chromatography. A micro autoclave developed for this purpose serves for carrying out the reactions at high temperatures on glass fiber paper. A simple eluting apparatus permits the reaction products to be purified, eluted, and transferred to ordinary chromatograph paper. Furthermore, micro quantities of mixtures of substances brought onto glass fiber paper can be separated in this elution apparatus by fractional elution with various solvents according to their solubility.

Résumé

Les auteurs proposent d'effectuer des micro-préparations organiques sur du papier de fibre de verre et d'identifier par chromatographie sur papier les produits de réaction obtenus. A cette fin un micro-autoclave a été mis au point pour permettre d'effectuer des réactions à chaud sur papier de fibre de verre. Un appareil d'élution simple permet de purifier les produits de réaction, de les diluer et de les transposer sur un papier chromatographique normal. En outre, il est possible de séparer avec cet appareil, par élution fractionnée, des micro-quantités de mélanges de substances obtenus sur papier de fibre de verre en fonction de leur solubilité, à l'aide de différents solvants.

Literatur

[1] *V. Prey* und *A. Kabil*, Österr. Chem.-Ztg. **59**, 260 (1958).
[2] *V. Prey* und *A. Kabil*, Mh. Chem. **87**, 625 (1956).
[3] *A. Kabil* und *V. Prey*, Mh. Chem. **89**, 497 (1958).
[4] *Kariyone* und *Y. Hashimoto*, Nature **168**, 511 (1951).
[5] *F. Micheel* und *H. Schweppe*, Angew. Chem. **66**, 136 (1954).

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Beiträge zur Papierchromatographie organischer Substanzen. III.

Qualitative organische Analyse mit Hilfe der Papierchromatographie

Von

V. Prey und **A. Kabil***

(Eingegangen am 12. Juni 1958)

Die Möglichkeit, organisch-präparative Methoden auch im kleinsten Maßstab auf Glasfaserpapier durchführen zu können[1], legte den Gedanken nahe, einen systematischen Analysengang zur Trennung und Identifizierung organischer Substanzen auf papierchromatographischem Wege zu versuchen. Es war verlockend, bei der angestrebten Analysenmethodik den klassischen, von *H. Staudinger*[2] entwickelten Analysengang als Grundlage zu verwenden und der von ihm getroffenen Einteilung in Gruppen nach physikalischem Verhalten zu folgen.

Staudinger teilt die organischen Verbindungen

1. auf Grund ihrer Flüchtigkeit und
2. auf Grund ihrer Löslichkeit in Wasser und Äther

in verschiedene Gruppen ein, bevor er sie einer chemischen Untersuchung unterwirft.

Auf Grund der Flüchtigkeit unterscheidet er zwei Obergruppen:

A. die Leichtflüchtigen (LF), die unter 160° C sieden, und

B. die Schwerflüchtigen (SF), die höher als 160° C sieden.

In jede dieser beiden Obergruppen fallen folgende fünf Hauptgruppen, die sich durch ihre Löslichkeit in Wasser und Äther unterscheiden:

I. In Äther löslich, in Wasser unlöslich (typisch organisch);

II. in Äther und Wasser löslich (organisch-anorganisches Verhalten);

III. in Wasser löslich, in Äther unlöslich (typisch anorganisch);

IV. in Äther und Wasser unlöslich (höhermolekulare Verbindung, unlösliche Salze usw.);

---

* Teile der Dissertation *A. Kabil*, Technische Hochschule Wien, 1958.

V. durch Wasser zersetzliche Verbindungen (eigentlich zu I., erfordern aber besondere Behandlung).

Die in IV. und V. angegebenen Verbindungsklassen sind papierchromatographisch nicht bestimmbar und sollen im folgenden nicht besonders berücksichtigt werden.

Diese fünf Hauptgruppen zerfallen wieder in vier Untergruppen, die sich durch ihr chemisches Verhalten unterscheiden und durch chemische Reaktion getrennt werden, nämlich in:

a) Säuren,
b) Phenole,
c) Basen,
d) Neutralstoffe.

Die diesen Untergruppen zugehörigen Verbindungen werden ebenfalls auf chemischem Wege getrennt.

Da einerseits der papierchromatographische Analysengang hauptsächlich für kleinste Substanzmengen entwickelt werden sollte, anderseits das Minimum eines zu destillierenden Gemisches durch die Grenzen der Destillierbarkeit bestimmt wird, wurde von einer Trennung in leicht- und schwerflüchtige Substanzen abgesehen. Dies um so mehr, als ja die Papierchromatographie eine viel weitergehende Auftrennung chemisch ähnlicher Substanzen ermöglicht, als die Destillation.

Die Trennung in Löslichkeitsklassen kann dagegen leicht im Mikromaßstab durchgeführt werden. Bringt man eine kleine Menge von etwa 0,01 g (einen Tropfen oder einige fein zerriebene Kristalle) auf ein Glasfaserpapierblättchen a und bringt dieses in die von uns entwickelte Eluierungsapparatur, so kann man durch Eluieren mit trockenem Äther die Gruppen I und II (ätherlöslich, wasser- und ätherlöslich) quantitativ herauslösen und auf ein zweites Glasfaserpapierblättchen b übertragen. Substanzen der Gruppen III und IV (wasserlöslich, wasser- und ätherunlöslich) bleiben ungelöst im Blättchen a zurück. Durch anschließendes Eluieren des Blättchens a mit dest. Wasser werden daraus die Substanzen der Gruppe III herausgelöst und auf ein anderes Glasfaserpapierblättchen c übertragen. Gruppe IV, die hier nicht weiter berücksichtigt wird, bleibt im Blättchen a ungelöst zurück. Das Blättchen b wird dann in die Eluierungsapparatur eingespannt, die Substanzen der Gruppe II mit Wasser eluiert und auf ein anderes Glasfaserpapierblättchen d übertragen, während die Gruppe I im Blättchen b zurückbleibt.

Beim Eluieren treten manche auch beim Ausschütteln bemerkbare Schwierigkeiten auf. Substanzen, die sich im Eluierungsmittel nicht leicht lösen, werden nur teilweise eluiert und bleiben teilweise im unteren Streifen der Eluierungsapparatur zurück. Es ist also nicht immer möglich, eine scharfe Trennung zu erreichen. Eluiert man zu lange, so gehen Anteile der im Eluierungsmittel schwer löslichen Verbindungen doch mit.

Die Einteilung in ätherlösliche und wasserlösliche Gruppen ist auch für die anschließende papierchromatographische Bestimmung wichtig. Die wasserunlöslichen Verbindungen können bekanntlich nicht unter „hydrophilen Bedingungen", das heißt mit wasserhältigen Laufmitteln auf normalem, wasserdampfgesättigtem Zellulosepapier chromatographiert werden, sondern nur unter „hydrophoben Bedingungen" auf imprägniertem, hydrophobiertem Papier (z. B. acetyliertem Papier) in wasserfreien, nicht polaren Lösungsmitteln. Die wasserlöslichen Verbindungen hingegen können nur unter „hydrophilen Bedingungen" chromatographiert werden. Bei einer solchen Einteilung nach dem Löslichkeitsverhalten sind damit für jede Gruppe auch die Bedingungen zur Papierchromatographie gegeben.

Damit ist eine weitere Möglichkeit der Trennung zwischen wasserlöslichen und ätherlöslichen Stoffen gegeben, so daß bei nicht scharfer Trennung in der Eluierungsapparatur die oben aufgezeigten Mängel nachträglich korrigiert werden.

Durch die Einteilung nach Löslichkeit wird auch eine Vortrennung großer chemischer Verbindungsklassen in Spezialgruppen erreicht. Zum Beispiel können die organischen Säuren dadurch in die einzelnen Hauptgruppen aufgeteilt werden:

Gruppe I ... Fettsäuren.
Gruppe II ... Fettsäuren, Hydroxysäuren, Dicarbonsäuren
Gruppe III ... Sulfosäuren, Polyhydroxycarbonsäuren, Polycarbonsäuren.

Nach Behandlung des Substanzgemisches in der Eluierungsapparatur befinden sich auf:

Blättchen b ...	Gruppe I	(ätherlösliche und wasserunlösliche Verbindungen). Höhere Alkohole, Ester, Aldehyde, Ketone, Acetale, Äther, Kohlenwasserstoffe, Nitroverbindungen, Halogenverbindungen (aliphatische, aromatische), Säuren, Phenole, Basen.
Blättchen d ...	Gruppe II	(äther- und wasserlösliche Verbindungen). Alkohole, Säuren, Basen, Aldehyde, Ketone, Polyphenole, Polyamine, Hydroxysäuren, Dicarbonsäuren.
Blättchen c ...	Gruppe III	(wasserlöslich, ätherunlösliche Verbindungen). Sulfosäuren, Salze von Säuren und Basen, Polyhydroxyverbindungen (Kohlehydrate), Polyhydroxycarbonsäuren, Polycarbonsäuren.

Blättchen a ... Gruppe IV (wasser- und ätherunlösliche Verbindungen). Zur Papierchromatographie nicht geeignet.

Nach der Trennung in die Hauptgruppen nach Löslichkeit wird bei jeder dieser Hauptgruppen eine chemische Prüfung vorgenommen.

Von den vier von *Staudinger* unterschiedenen Untergruppen,

a) Säuren,
b) Phenolen,
c) Basen,
d) Neutralstoffen,

können in allen Hauptgruppen (I, II, III) die Untergruppen a), b), c) direkt durch Papierchromatographie getrennt werden.

Zur Feststellung der Anwesenheit saurer oder basischer Substanzen in den Gruppen I, II und III wird ein Tropfen des entsprechenden Eluates dieser Löslichkeitsgruppe auf Chromatographiepapier aufgetragen und mit einem Säure-Base-Indikator (Bromphenolblaulösung in Alkohol oder Methylrot in Alkohol) besprüht.

Bei Anwesenheit saurer Substanzen wird das entsprechende Eluat auf geeignetes Chromatographiepapier übertragen und in einem sauer oder alkalisch gepufferten, für Säuren und Phenole spezifischen Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Durch Sprühen mit der Lösung eines geeigneten Säure-Base-Indikators können die einzelnen aufgetrennten sauren Verbindungen auf dem Papier sichtbar gemacht und ihre R_f-Werte bestimmt werden.

Zur Unterscheidung zwischen Säuren und Phenolen stellt man drei gleichartige Chromatogramme her, sprüht das erste mit einem Säure-Base-Indikator, das zweite mit einer 1%igen 0,1-n salzsauren Lösung von Eisen(III)chlorid und das dritte mit einer carbonatalkalischen alkoholischen Lösung diazotierter Sulfanilsäure.

Die Säuren werden nur auf dem mit dem Indikator besprühten Chromatogramm sichtbar. Die Phenole hingegen geben meist auch mit der Eisenchloridlösung intensive Färbungen am Papier. Hier muß aber hinzugefügt werden, daß auch Enole mit Eisenchlorid intensive Farbreaktionen geben. Auf diesen Umstand muß bei der Untersuchung Rücksicht genommen werden, wenn die Möglichkeit der Anwesenheit von Enolen gegeben ist. Kupplungsfähige Phenole geben mit diazotierter Sulfanilsäure intensiv gefärbte Kupplungsprodukte auch am Papier. Auf diese Weise können Phenole, deren ortho- oder para-Stellung nicht blockiert ist, leicht nachgewiesen werden. Ist ein Fleck mit gegebenem R_f-Wert auf allen drei Chromatogrammen (mit den drei Reagenzien) sichtbar, so kann mit ziemlicher Sicherheit auf Anwesenheit eines Phenoles geschlossen werden. Die Anwesenheit kupplungsfähiger Phenole wird schon allein durch die Reaktion mit diazotierter Sulfanilsäure bestätigt.

Sind Phenole abwesend, so reicht auch die Reaktion mit Eisenchlorid zum Nachweis aus.

Mehrwertige Phenole, die in Gruppe II vorkommen, können durch ihre Reaktion mit ammoniakalischem Silbernitrat nachgewiesen werden.

Ist in Gruppe I und II durch Indikatoren die Anwesenheit basischer Substanzen nachgewiesen worden, so können sie, ähnlich wie die sauren Verbindungen, direkt in einem Gemisch neben den Neutralstoffen chromatographiert werden, ohne daß diese stören. Als Laufmittel werden mit Ameisensäure oder Ammoniak gepufferte spezielle Lösungsmittelgemische für Basen verwendet. Gemische von n-Butanol-Methanol-Ameisensäure (oder Ammoniak) im Verhältnis 83 : 15 : 2 haben sich zur Trennung aliphatischer und aromatischer Amine auf geeigneten Papieren bewährt.

Als Sprühmittel zur Sichtbarmachung der Amine auf den entwickelten Chromatogrammen wird am besten eine 0,1%ige alkoholische Lösung von Ninhydrin angewandt. Das Reagens gibt mit allen primären, sekundären und tertiären Aminen intensive Violett- oder Gelbfärbungen. Säureamide reagieren nicht. Primäre aromatische Amine können von den anderen durch Besprühen mit einer essigsauren wäßrigen Lösung von Furfurol unterschieden werden, womit sie charakteristische Rotfärbungen geben.

Zur Bestimmung der Neutralstoffe wird wie folgt verfahren: Die meisten Neutralstoffe enthält Gruppe I, und zwar Kohlenwasserstoffe, Alkyl-, Arylhalogenide, Äther, Ester, Alkohole, Acetale, höhere Aldehyde und Ketone sowie Nitrokörper.

Ein Tropfen des Eluats dieser Gruppe wird auf Chromatographiepapier aufgetragen und im UV-Licht betrachtet. Fluoreszenzlöschung auf dem leicht fluoreszierenden Grund deutet auf die Anwesenheit von Nitroverbindungen, Fluoreszenz auf höher kondensierte Aromaten (die Farbe kann für verschiedene Körper charakteristisch sein). Stellt man Fluoreszenz oder Fluoreszenzlöschung fest, so wird mit einem für diese Körperklassen (kondensierte Aromaten, Nitroverbindungen) speziellen Lösungsmittel chromatographiert. Beim Vorliegen beider Verbindungstypen muß eventuell die Trennung durch ein zweidimensionales Chromatogramm erreicht werden.

Ein weiterer Tropfen des Eluates wird auf Glasfaserpapier aufgetragen, mit feinstem Kupferoxydpulver bestreut und erhitzt. Grünfärbung der Flamme zeigt die Anwesenheit von Alkyl- oder Arylhalogeniden.

Ein Teil des Eluates wird auf Glasfaserpapier mit rauchender Salpetersäure in der Kälte nitriert. Die entstandenen Nitroderivate werden auf acetyliertes Papier übertragen und chromatographiert. Damit werden alle nitrierbaren aromatischen Verbindungen erfaßt; sie sind infolge Fluoreszenzlöschung am Chromatogramm sichtbar.

Wurde in der Vorprobe Halogen festgestellt, schneidet man die Flecken aus und prüft nach Bestreuen mit feinstem Kupferoxyd durch Erhitzen auf Halogen. Auf diese Weise kann man Arylhalogenide neben anderen Aromaten nachweisen.

Sind bei Anwesenheit von Halogen keine Arylhalogenide nachweisbar, so wird ein weiterer Teil des Eluates auf Glasfaserpapier im Mikroautoklaven mit trockenem Pyridin behandelt, wobei die Alkylhalogenide in die Pyridiniumsalze übergeführt werden und als solche chromatographisch feststellbar sind.

Einen weiteren Teil des Eluates behandelt man auf Glasfaserpapier mit Dinitrophenylhydrazin, wobei die Aldehyde und Ketone direkt am Papier zu Hydrazonen umgesetzt und in bekannter Weise papierchromatographiert werden.

Zum Nachweis der Alkohole wird wieder ein Teil des Eluates auf Glasfaserpapier im Mikroautoklaven mit Schwefelkohlenstoff und Lauge behandelt; die Xanthogenate werden wie beschrieben[1] papierchromatographisch festgestellt.

Ester von Carbonsäuren werden ebenfalls in einem Teil des Eluates auf Glasfaserpapier im Mikroautoklaven in die Hydroxamate übergeführt und in bekannter Weise[1] als Hydroxamsäuren chromatographisch nachgewiesen.

Über den Nachweis aliphatischer, aromatischer Äther und ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der von uns beschriebenen Mikromethode werden wir noch berichten.

Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe können auf diese Weise nicht erfaßt werden.

In Gruppe II finden sich als Neutralkörper nur Alkohole, Aldehyde und Ketone, die wie bei Gruppe I beschrieben nebeneinander chromatographisch nachgewiesen werden.

In Gruppe III befinden sich als Neutralkörper nur Kohlehydrate und Polyalkohole, auf die leicht in einer Vorprobe auf Chromatographiepapier durch Sprühen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung geprüft werden kann. Sind solche Verbindungen vorhanden, so werden sie nach einer aus der Spezialliteratur bekannten Methode chromatographiert.

Zur Charakterisierung der getrennten Verbindungen werden aus der Literatur bekannte R_f-Werte herangezogen. Da diese Werte innerhalb gewisser Grenzen schwanken, müssen, soferne sich Unklarheiten ergeben, entweder am gleichen Chromatogramm neben dem zu bestimmenden Gemisch Vergleichssubstanzen mitchromatographiert und die so erhaltenen R_f-Werte verglichen oder „Mischchromatogramme" hergestellt werden. Decken sich auf dem entwickelten Mischchromatogramm der Fleck der Vergleichssubstanz mit dem der zu bestimmenden, so kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß es sich um die gleiche Substanz handelt.

Ist eine deutliche Trennung zweier oder mehrerer Substanzen (z. B. verschiedener Säuren) in einem gegebenen Lösungsmittelgemisch nicht möglich, so kann oft durch Änderung des Lösungsmittelgemisches eine Trennung erreicht werden. Auch zur papierchromatographischen Identifizierung mit Vergleichssubstanzen sollen Chromatogramme in verschiedenen Lösungsmitteln entwickelt werden, um eine rein zufällige Übereinstimmung von R_f-Werten zwischen gesuchter Substanz und Vergleichssubstanz möglichst auszuschalten.

Bei komplizierten Gemischen treten oft Schwierigkeiten auf. So müssen z. B. bei der papierchromatographischen Trennung mehrerer Säuren nebeneinander, deren Konzentrationsunterschiede groß sind, spezielle Lösungsmittelgemische verwendet werden. Unter Umständen müssen zweidimensionale Chromatogramme mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen angefertigt werden, um eine Trennung zu erzielen.

Es sei darauf hingewiesen, daß in allen Fällen die entsprechende Spezialliteratur[3, 4] zu Rate gezogen werden muß.

Der von uns vorgeschlagene Analysengang strebt eine Analyse organischer Substanzen in kleinstem Maßstab mit Hilfe der von uns entwickelten Mikromethoden auf papierchromatographischem Wege an. Für einfachere Gemische ist er ohneweiters durchführbar.

Selbstverständlich ist auch dieser Analysengang wie alle anderen organischen Analysenmethoden beim Auftreten komplizierter Verbindungen oder Gemische Beschränkungen unterworfen, die nur durch Spezialmethoden überwunden werden können.

Zusammenfassung

Es wird ein Analysengang für organische Stoffe auf papierchromatographischem Wege vorgeschlagen. Dieser lehnt sich in großen Zügen an die von *H. Staudinger* entwickelten Analysenmethoden an, wurde aber in allen wesentlichen Teilen den Bedürfnissen der Papierchromatographie angepaßt. Ein besonderes Merkmal ist die Möglichkeit, Substanzgemische in Mengen von zirka 500 μg zu trennen. Dies wird durch die schon beschriebenen Mikroreaktionen auf Glasfaserpapier erzielt. Zur Durchführung dienen Mikroapparaturen, die einerseits für die notwendigen präparativen Methoden, anderseits zum Reinigen und Eluieren der zu analysierenden Stoffe entwickelt wurden.

Die genaue Ausführung des Analysenganges, die Möglichkeiten seiner Anwendung sowie seine Begrenzungen werden beschrieben.

Summary

An analytical scheme is proposed for organic materials employing chromatographic methods. This scheme rests in great measure on the analytical methods developed by *H. Staudinger*, but is adapted in all essential parts

to the needs of paper chromatography. A special feature is the possibility of separating mixtures in amounts from about 500 μg. This is accomplished by the previously described micro reactions on glass fiber paper. Micro devices are used, which have been developed for the necessary preparative methods, and also for the purification and eluting of the materials to be analyzed.

The precise conduct of the analytical scheme, the possibilities of its application, as well as its limitations, are described.

Résumé

Les auteurs proposent un schéma analytique pour l'analyse des substances organiques par chromatographie sur papier. Dans ses grandes lignes il est fondé sur les méthodes d'analyse qui ont été développées par *H. Staudinger*, mais il a été approprié aux nécessités de la chromatographie sur papier dans toutes ses parties importantes. Il convient de remarquer la possibilité de séparer des mélanges de substances sur des quantités d'environ 500 μg. Cette opération est rendue possible grâce à la méthode de micro-réactions sur papier de fibre de verre qui a déjà été décrite. Le travail est effectué dans des micro-appareils qui ont été mis au point d'une part, pour les méthodes de préparation nécessaires, et d'autre part, pour la purification et l'élution des substances à analyser.

Les auteurs décrivent le mode opératoire précis du processus analytique et les possibilités de son emploi ainsi que ses limitations.

Literatur

[1] *V. Prey* und *A. Kabil*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 68.

[2] *H. Staudinger*, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Wien: Springer-Verlag. 1955.

[3] *E. Lederer* und *M. Lederer*, Chromatography. Amsterdam: Elsevier. 1957.

[4] *F. Cramer*, Papierchromatographie. Weinheim: Verlag Chemie. 1958.

School of Criminology, University of California, Berkeley

Studies in the Semicontinuous Liquid Microextraction of Alkaloids and Barbiturates*

By

Wellon Collom and **Paul L. Kirk**

(Received April 17, 1958)

Kirk and *Brown*[1] recently described a simple extraction procedure for removal of alkaloids, barbiturates and related materials from biological mixtures such as are encountered by the toxicologist. This extraction technique isolates, in a single operation, reasonably pure alkaloid or barbiturate from highly complex mixtures of biological materials. It thus reduces the time of the conventional Stas-Otto procedure[2] to a few hours.

At the time of the first publication, only a few alkaloids and barbiturates had been studied, and the recovery of the latter had not been satisfactory. It was the purpose of this investigation to determine suitable extraction conditions for the compounds of interest; to determine the extent of recovery that could be achieved; and, if possible, to find conditions that could be used in a systematic procedure for the isolation of all of the nonvolatile organic materials of toxicological interest. The possibility of accomplishing isolation without transfer of the sample from the extractor was recognized and may be realized in practice.

It was necessary to make a systematic study of the recovery of alkaloids and barbiturates from complex mixtures under a variety of conditions, so that the optimum conditions for routine use could be found. The results are reported here. They indicate that a systematic procedure for isolation of all compounds of interest should be possible in a technically very simple manner.

* Aided by grants from the National Institutes of Health, U. S. Public Health Service, and the Research Committee, University of California.

Experimental Part

The extractor of *Kirk* and *Brown*[1] for heavier than water solvents was adjusted so that the inner tube cleared the bottom of the outer vessel by about 7 mm. Its contents were stirred by a small glass-enclosed stirring bar rotated by a magnetic stirrer on which the extractor rested.

Extraction of Barbiturates. The stirring bar was covered with 40 ml of 1 : 1 chloroform-carbon tetrachloride mixture. The center tube received 5 ml of 1 *M* ammonia, and 1.9 ml of the barbiturate solution was introduced into the outer chamber and washed down with 20 ml 0.5 sodium bisulfate solution. After stirring for three hours, the inner phase was removed with a pipet, and replaced by a fresh batch of ammonia. After an additional hour of extraction, the second batch of ammonia was removed and combined with the first.

The earlier observation[1] that chloroform is a very suitable solvent for extraction of barbiturates was confirmed by experiments in which pentothal solution was stirred with 15 ml chloroform for three hours.

Extraction of Basic Compounds. Four procedures were tried.

Table I. Recovery of Barbiturates

Compound	Amount Taken Calc. as Ammonium Barbiturate mg	Recovery			
		Total Wt. mg	NH_4Cl mg	Ammonium Barbiturate	
				mg	%
Pentothal · Na*	8.4	9.2	2.4	6.8	81
		9.1	1.6	7.5	89
Dial	14.4	33.6	20.8	12.8	89
		13.4	2.8	10.6	74
Nembutal · Na	10.7	25.1	16.6	8.5	80
		9.9	3.4	6.5	61
Seconal · Na	10.8	11.4	4.2	7.2	67
		12.0	4.6	7.4	69
Amytal	10.1	8.6	2.6	6.0	59
		10.0	3.8	6.2	61
Allonal	8.7	7.2	2.6	4.6	53
		9.2	4.2	5.0	63
Barbital	10.9	9.3	3.6	5.7	52
		8.2	2.6	5.6	51
Ipral	6.8	8.6	5.2	3.4	50
		8.7	5.2	3.5	51
Phenobarbital	10.6	6.4	0.6	5.8	55
		5.9	0.6	5.3	50

* Extraction with chloroform only.

1. The organic phase consisted of 40 ml 1 : 1 chloroform-carbon tetrachloride mixture; the inner phase, of 5 ml 1 *M* hydrochloric acid; and the outer phase, of 1.9 ml sample rinsed down with 20 ml 0.5 *M* sodium carbonate. After three hours of stirring, the inner phase was replaced by a new batch of acid, and the stirring continued for one more hour as with barbiturates.

2. As under 1., but extraction with just one batch of 0.1 *M* hydrochloric acid for three hours.

3. As under 2., but use of 40 ml 1 : 2 chloroform-carbon tetrachloride for organic phase.

4. The organic phase consisted of 15 ml chloroform; the inner phase, of 5 ml 0.1 *M* hydrochloric acid; and the outer phase, of 1.9 ml sample and 20 ml 0.5 *M* sodium bicarbonate. This combination was tried with a group of alkaloids that did not extract well with the above three procedures.

Table II. Recovery of Bases with Procedure 1

Compound	Amount Taken as Hydrochloride mg	Recovery	
		mg	%
Yohimbine · HBr	8.6	7.3	85
		7.8	91
Codeine$_2$ · H_2SO_4	9.2	7.9	86
		7.8	85
Quinine · HCl	9.5	7.1	75
		7.5	79
Hyocyamine · HBr	8.4	6.1	73
		6.5	77
Atropine$_2$ · H_2SO_4	9.2	6.8	74
Strychnine$_2$ · H_2SO_4	9.2	6.7	73
		7.1	76
Ephedrine · HCl	9.5	7.0	74
		6.7	71
Brucine$_2$ · H_2SO_4	9.3	5.0	54
		6.4	69
Cocaine · HCl	9.5	4.2	44
		3.7	41
Scopolamine · HBr	8.5	2.4	28
		0.4	4
Morphine	10.6	1.2	11.2
		0.5	4.8
Dilaudid	10.6	0.5	4.7
		0.4	3.8

In all instances, the inner phase was finally evaporated. This was done either with the use of an infrared lamp, or at 60° C with a stream of air. In the latter case, the solution was transferred into a small beaker that was placed inside a flask with a connection to the vacuum line and an air inlet containing a filter of glass wool. The flask with the enclosed beaker was heated by immersion into a water bath of 60° C while filtered air was drawn through.

The barbiturate residues always contained some ammonium chloride, the amount of which was determined by gravimetric determination of the chloride and subtracted from the total weight of the residues. Under the conditions finally adopted, the ammonium chloride formed only a small fraction of the total weight.

The recoveries of the barbiturates tested are listed in Table I. Comparison will show that the recoveries are markedly better than those reported earlier[1].

Table II gives the recoveries of basic compounds with procedure 1; Table III, those with procedure 2. It may be seen that many of the bases gave yields of better than 50 per cent, but that the recovery of some substances was definitely unsatisfactory. Also procedure 3 does not succeed in all instances as is shown by Table IV. In general, morphine derivatives, the chemical structure of which suggests abnormal behaviour, give poor recoveries. Accordingly, procedure 4 was tried with morphine, cotarnine, dilaudid, apomorphine, heroine, hydrastinine, and scopolamine. Table V lists the recoveries which were satisfactory for morphine itself, but not for all derivatives.

It was found that berberine and colchicine could not be extracted through the organic layer if chloroform was present. Both compounds combine with this solvent to form precipitates, yellow in the instance of berberine and white with colchicine. Piperine required concentrated hydrochloric acid to collect it in the inner aqueous phase. Apomorphine and heroin remained in the organic solvent, and the former gave a deep violet coloration which by itself indicates the presence of apomorphine. Attempts to extract piperine with procedure 3 and 2 *M* or 10 *M* hydrochloric acid as inner aqueous phase were not successful. Also extractions of apomorphine and dilaudid failed with 0.5 *M* sodium bicarbonate in the outer and 1 *M* ammonia as the inner phase.

The results make it possible to outline a tentative systematic procedure for the isolation of acidic and basic materials of interest to the toxicologist. Such a procedure was tested with a material containing barbital, morphine, and brucine, substances which would collect in successive extracts. The three compounds were mixed with commercial canned dog food that served to introduce protein, carbohydrate, fat, and extraneous biological materials.

Table III. Recovery of Bases with Procedure 2

Compound	Amount Taken as Hydrochloride mg	Recovery	
		mg	%
Gelsemine$_2$ · H_2SO_4	9.0	8.7	97
		8.8	98
Amphetamine$_2$ · H_2SO_4	8.9	8.1	91
		8.8	99
Cinchonidine$_2$ · H_2SO_4	9.2	8.8	96
		8.5	92
Homatrophine · HBr	8.3	6.1	74
		6.1	74
Quinidine$_2$ · H_2SO_4	8.7	5.7	66
		6.1	70
Sparteine	11.0	6.7	61
Aconitine · HNO_3	9.1	5.2	57
		5.4	59
Physostigmine salicylate	7.2	4.2	58
		2.9	40
		5.2	72
Pelletierine tannate	3.1	1.9	61
		1.6	52
Cotarnine	10.9	3.7	34
		8.1	74
		5.2	48
Emetine · HCl	9.5	5.3	56
		4.6	49
Papaverine	10.6	4.7	44
		4.8	45
Tropococaine	11.0	4.2	38
		3.9	35
Hydrastinine · HCl	9.5	4.3	45
		2.1	22
β-Eucaine · HCl	8.2	2.9	35
		2.2	30
Pilocarpine	11.0	1.0	9.1
		1.5	13.6
		3.7	34
Apomorphine · HCl	9.5	1.6	16.8
		1.0	10.6
Caffeine$_2$ · H_2SO_4	9.0	0.6	6.7
		1.6	17.8
Berberine$_2$ · H_2SO_4	9.2	1.2	11.1
		1.3	11.2
Colchicine	7.7	0.6	7.8
		0.4	5.2

Table IV. Recovery of Bases with Procedure 3

Compound	Amount Taken as Hydrochloride mg	Recovery	
		mg	%
Cocaine · HCl	11.5	10.3	90
		10.0	87
Cinchonine	10.7	8.8	87
		8.2	82
Papaverine	9.3	7.0	75
		7.2	77
Procaine · HCl	7.8	6.6	85
		5.3	68
Nicotine	11.0	5.8	53
		8.0	73
Hydrastinine · HCl	10.7	6.1	57
		5.4	50
Scopolamine	9.2	4.7	51
Cotarnine	11.0	1.7	15.5
		0.7	6.4
Heroin	14.1	1.2	8.5

Table V. Recovery of Bases with Procedure 4

Compound	Amount Taken as Hydrochloride mg	Recovery	
		mg	%
Morphine	11.9	10.3	87
		10.5	88
Cotarnine	11.0	7.5	68
		6.6	60
Dilaudid	9.5	4.0	42
		4.5	47
Apomorphine · HCl	9.6	3.1	32
		2.2	22
Heroin	14.1	3.2	23
		2.3	16
Hydrastinine · HCl	10.7	1.1	10
Scopolamine	9.7	0.6	6.2
		0.7	7.2

Twenty-five milliliters of homogenized dog food was treated with an equal amount of water, 1.5 g sodium bisulfate, and approximately 10 mg of each of the three compounds. The extractor was charged with 15 ml chloroform and an inner phase of 5 ml 1 *M* ammonia. The prepared sample was strained through cheese cloth and introduced as outer phase. After three hours of extraction, the inner phase was removed and, after adding 30 ml carbon tetrachloride, replaced by 5 ml 0.1 *M* hydrochloric acid. The outer phase was made slightly alkaline by adding to it 1.45 g sodium carbonate dissolved in 5 ml hot water. After extraction for another period of three hours, the second inner phase was removed and replaced by 5 ml 0.1 *M* hydrochloric acid. The outer phase was made more strongly basic by adding 2.1 ml 6 *M* sodium hydroxide, whereupon extraction was continued for three more hours. The three extracts were evaporated separately. The first contained barbital, the second morphine, and the third brucine. The compounds were obtained with relatively high purity and gave well defined crystals. Some extraneous salt was found in the residues, but there was no evidence of transfer of biological materials that would interfere with identification tests.

Summary

The recovery of nine barbiturates and thirty-seven basic compounds, most of them alkaloids, by means of a rapid three-phase semicontinuous extraction technique was studied. All barbiturates gave recoveries in excess of 50 per cent. Twenty-eight of the basic substances could be recovered with a yield of better than 50 per cent, and nearly all of them transferred sufficiently to assure detection in the extract. The yields were not satisfactory with six of the basic compounds.

A tentative scheme for the rapid isolation of barbiturates and basic compounds was briefly tested.

Zusammenfassung

Die Ausbeute eines dreiphasigen, halbkontinuierlichen Schnellextraktionsverfahrens wurde an 9 Barbituraten und 37 basischen Verbindungen, meist Alkaloiden, studiert. Die Barbiturate gaben Ausbeuten von mehr als 50%. 28 der basischen Verbindungen wurden ebenfalls zu mehr als 50% wiedergewonnen und nahezu alle Verbindungen erschienen in genügender Menge im Extrakt, um den Nachweis sicherzustellen. 6 basische Verbindungen gaben schlechte Ausbeuten.

Ein probeweise vorgeschlagenes Verfahren für die Schnellisolierung von Barbituraten und basischen Verbindungen von toxikologischem Interesse wurde einer kurzen Prüfung unterzogen.

Résumé

Etude d'une technique semi-continue d'extraction rapide à 3 phases permettant de récupérer 9 barbiturates et 37 composés basiques dont la

plupart sont des alcaloïdes. Il a été possible de récupérer plus de 50% de chacun des barbiturates. Quant aux substances basiques 28 d'entre elles ont pu être récupérées avec un rendement supérieur à 50% et la plupart d'entre elles en quantité suffisante pour assurer leur détection dans l'extrait. Pour 6 des composés basiques les rendements ne sont pas satisfaisants. Un essai d'isolement systématique rapide des barbiturates et des composés basiques a été brièvement soumis à l'épreuve.

Literature

[1] *P. L. Kirk* and *C. L. Brown*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 714.

[2] *F. Bamford*, Poisons, Their Isolation and Identification, 3rd ed. Philadelphia: Blakiston. 1951.

Department of Health, Education, and Welfare Public Health Service
Robert A. Taft Sanitary Engineering Center, Cincinnati 26, Ohio

Detection of Pollen Flavonoids by Fluorescence on Impregnated Papers

By

G. E. Inglett, R. R. Miller, and J. P. Lodge*

(Received May 6, 1958)

The invisible haze of pollen dust during various seasonal parts of the year can be an annoyance and, occasionally, a health hazard. Rural air would be expected to contain relatively more natural materials such as pollens and less industrial pollutants. Since many pollens have an importance in air pollution due to their remarkable allergenic reaction to certain susceptible persons as well as being an important quantitative representation of natural pollution, the contribution of certain pollen constituents to the organic portion of atmospheric particulates was studied.

Studies on the chemical constitution of various pollens have been made by several earlier investigators. The ether-soluble fractions of some pollens contain dermatitis producing components that are yet uncharacterized[1,2]. These fractions also contain waxes, high molecular weight hydrocarbons, sterols, and fatty acids[3]. The allergenic activity of pollens for the most part is not obtained in the ether-soluble fractions but remains in the defatted pollen. By alcoholic extraction of the defatted pollen, an extract is obtained that contains the allergenic principles as well as flavonoid pigments. These flavonoids are often associated with the allergenic activity, but it seems clear from the research of *Stevens, Moore*, and *Baer*[4] that the allergenic activity is associated with a nitrogen containing impurity in the crude pigment.

Other researchers have isolated flavonoids from pollens. *El. Ridi* et al.[5] have isolated rutin from the pollen grain of the date palm. Much earlier in 1919, *Heyl* had isolated a quercetin glucoside (probably isoquercitrin) and isorhamnetin from ragweed pollen[6]. A splendid paper

* Present address: Corn Products Refining Co., Box 345, Argo, Illinois.

by *Kuhn*[7] in 1944 revealed a flavonoid glycoside of *Crocus Sir John Bright* to be isorhamnetin-3,4′-diglucoside. More recently, *Tappi* and *Menziani*[8] have shown the structure of the pigment from *Lilium candidum L.* to be isorhamnetin-3-trisaccharide. The trisaccharide consisted of one mole each of glucose, galactose, and rhamnose. In 1931, another flavonoid glycoside, dactylin, was found to occur in pollens of timothy and orchard grass by *Moore* and *Moore*[9]. An abstract by *Johnson* et al.[10] indicated that dactylin was not chromatographically similar to simultaneously processed isoquercitrin, quercitrin, and quercetin. They also report that dactylin aglycone and quercetin, individually and mixed, have identical spectrographic patterns in three solvents. Recently, *Inglett*[11] has shown dactylin to be identical to isorhamnetin-3,4′-diglucoside.

As a preliminary approach to study pollen flavonoid distribution by paper chromatography, a study of flavonoid detection on impregnated papers was made. A variety of flavonoids have been detected by sensitive spot tests[12–15] involving the formation of an inner complex compound with various metal ions. This study determined some of the concentration factors and structural features of the flavonoids necessary for their detection on papers impregnated with aluminum, beryllium, and zirconium ions.

Experimental Part

Materials: Samples of apiin (5,7,4′-trihydroxyflavone-7-apioside), chrysosplenin (5,4′-dihydroxy-6,7,3′-trimethoxyflavone-3-glucoside), luteolin-7-glucoside (5,3′,4′-trihydroxyflavone-7-glucoside), pectolinarin (5-hydroxy-6,3′-dimethoxyflavone-7-rhamnoglucoside), reynoutrin (5,7,3′,4′-tetrahydroxyflavone-3-xyloside), robinin (5,4′-dihydroxyflavone-3-robinobio-7-rhamnoside), chrysosplenetin (3,5,4′-trihydroxy-6,7,3′-trimethoxyflavone) and luteolin (5,3′,4′-trihydroxyflavone) were kindly supplied by Dr. *Tashichiro Nakaoki*. Dr. *Richard Kuhn* kindly supplied samples of isorhamnetin (3,5,7,4′-tetrahydroxy-3′-methoxyflavone) and 3,4′-dihydroxy-5,7,3′-trimethoxyflavone, and Dr. *Simon H. Wender* kindly supplied the samples of apigenin-7-rhamnoglucoside (5,7,4′-trihydroxyflavone-7-rhamnoglucoside) and naringin (5,7,4′-trihydroxyflavone-7-rhamnoglucoside). The sample of flavone was kindly sent to us by Dr. *T. S. Wheeler*. Dactylin[11] was obtained by isolation from timothy pollen and 3,5,7,4′-tetraacetoxy-3′-methoxyflavone was obtained by acetylation of dactylin aglycone. The other samples were obtained from commercial sources.

Preparation of Treated Paper Strips: A 0.1 per cent zirconium chloride solution was prepared by dissolving 100 mg of zirconyl chloride octahydrate in 100 ml of distilled water. A 0.1 per cent solution of aluminum chloride hexahydrate was prepared in a similar manner. An alkaline

0.1 per cent beryllium solution was prepared by adjusting a 0.1 per cent beryllium sulfate solution to p_H 11. The treated paper strips were prepared by dipping Whatman No. 4 filter paper strips into the respective 0.1 per cent solutions and allowing to dry in air.

Detection Procedure: Solutions of flavonoids were prepared by dissolving 1 mg of the substance in 10 ml of 95 per cent ethanol. Dilutions were

Table I. Detection of Flavonoid Glycosides and Related Substances

	Substance	Limit of Identification					
		on Al^{+++} μg	Strip	on Be^{++} μg	Strip	on Zr^{++++} μg	Strip
1	Apiin	1.0	D	0.01	C	0.1	G*
2	Apigenin-7-rhamnoglucoside	0.1	D	0.01	A	0.1	C
3	Chrysosplenin	1.0	F*	1.0	F*	1.0	F*
4	Dactylin	1.0	D	0.1	F*	0.1	F*
5	Hesperidin	1.0	B	1.0	B	1.0	F*
6	Luteolin-7-glucoside	0.1	G	0.1	C	0.1	F*
7	Naringin	0.1	C	0.1	C	0.1	B*
8	Pectolinarin	1.0	F*	1.0	F*	1.0	F*
9	Quercitrin	0.05	G	0.5	F*	0.5	F*
10	Reynoutrin	0.1	D	0.2	F*	0.1	F*
11	Robinin	0.1	E	0.1	E	0.1	E
12	Rutin	1.0	D	1.0	D	1.0	F*
13	Chrysosplenetin	0.1	F*	0.1	F*	0.1	F*
14	Flavone	0.1	B*	0.1	B*	—	
15	3-Hydroxyflavone	0.02	B	0.02	E	0.02	B
16	Isorhamnetin	0.0001	B	0.01	D	0.1	E
17	Luteolin	0.01	D	0.1	F	0.1	F
18	Quercetin	0.1	C	0.1	G	0.01	D
19	3,5,7,4′-Tetraacetoxy-3′-Methoxyflavone	0.1	B	0.01	B	0.1	B
20	5,7,3′-Trimethoxy-3,4′-dihydroxyflavone	0.01	A	0.1	D	0.01	D
21	Arbutin	—		—		—	
22	2,4-Dihydroxyacetophenone	0.1	B	—		0.1	B
23	2,4-Dihydroxybenzaldehyde	0.1	B	0.1	B	0.1	C
24	2,6-Dimethoxyphenol	—		—		—	
25	Catechol	—		—		—	
26	Lomatiol	—		—		—	
27	Lapachol	—		—		—	
28	α-Lapachone	—		—		—	
29	β-Lapachone	—		—		—	
30	Phloroglucinol	—		0.1	B	—	
31	Resorcinol	—		—		—	
32	Salicin	—		—		—	
33	Syringic Acid	—		—		—	
34	Vanillin	—		—		—	

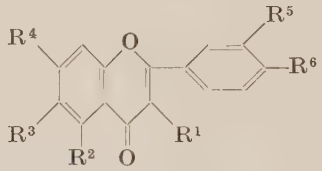
A = Green, B = Blue, C = Blue Green, D = Yellow, E = Yellow Green, F = Red Brown, G = Orange, * = Non-Fluorescent, — = Negative Test.

made from the original solution and were spotted on the treated paper strips by means of micropipettes. After the spots were allowed to dry, the fluorescent spots were observed under a Blak-Ray, Model B 50, long-wave ultraviolet lamp. The limiting concentrations of the flavonoid or flavonoid glycoside still giving an observable spot are recorded in Table I.

Discussion

Most of the flavones and flavonols listed in Table I give inner chelation compounds with aluminum, beryllium, and zirconium ions if they have an available 3 and/or 5 hydroxyl group. These data illustrate that the presence of a 3 and/or 5 hydroxyl group adjacent to the carbonyl is not the only factor necessary for the formation of a fluorescent chelation compound.

A neighboring 6-hydroxyl or methoxyl group seems to hinder the formation of a fluorescent chelation complex. This was illustrated by chrysosplenin (Ia), pectolinarin (Ib), and chrysosplenetin (Ic). These compounds did not give fluorescent complexes with aluminum, beryllium, and zirconium ions.



Ia: $R^2, R^6 = OH$; $R^3, R^4, R^5 = OCH_3$; R^1 = Glucoside.
Ib: $R^1, R^5 = H$; $R^2 = OH$; $R^3, R^6 = OCH_3$; R^4 = Rhamnoglucoside.
Ic: $R^1, R^2, R^6 = OH$; $R^3, R^4, R^5 = OCH_3$.

Of these six flavones, quercetin and 5,7,3′-trimethoxy-3,4′-dihydroxyflavone can be detected at a lower limit of 0.01 μg whereas the other four, apigenin-7-rhamnoglucoside, robinin, isorhamnetin, and luteolin, were detectable at the 0.1 μg level.

Zirconium ions formed fluorescent materials with apigenin-7-rhamnoglucoside, robinin, isorhamnetin, luteolin, quercetin, and 5,7,3′-trimethoxy-3,4′-dihydroxyflavone and appears to be more selective in its chelating prerequisites than aluminum or beryllium ions.

Aluminum ions give fluorescent complexes with all the flavones except chrysosplenin, pectolinarin, chrysosplenetin, and flavone. Beryllium treated strips give the same nonfluorescent compounds as aluminum. In addition, dactylin, quercitrin, and reynoutrin do not give fluorescent chelates.

Isorhamnetin could be detected at the extremely low limit of 0.0001 μg on aluminum impregnated strips. The acetylated derivative of this

compound also gave fluorescent spots that are believed to arise from hydrolysis of the 3 or 5 acetyl group on the paper strip.

Of the related substances tested, 2,4-dihydroxyacetophenone and 2,4-dihydroxybenzaldehyde gave positive tests as would be expected. Phloroglucinol, however, gave a blue fluorescent spot with beryllium ions that can be explained only on the basis of oxidation of the compound on the alkaline paper surface.

The extract of orchard grass revealed the presence of dactylin and another component having R_F values of 0.66 and 0.45 in *n*-butyl alcohol-acetic acid-water (8-2-5) at 26° and cresol-acetic acid-water (48-2-50) at 20°, respectively. Isoquercitrin from the extract of giant ragweed pollen has the same R_F values in these two solvent systems. Identical R_F values to the ones reported by *Bates-Smith*[16] for isoquercitrin, quercitrin, quercetin, and rutin were obtained in the two solvent systems used at 20°.

Paper chromatography of timothy pollen extracts revealed dactylin to be the major flavonoid glycoside with R_F values of 0.48 and 0.24 in *n*-butyl alcohol-acetic acid-water (8-2-5) at 26° and cresol-acetic acid-water (48-2-50) at 20°, respectively. Recrystallized dactylin from these extracts gave R_F values of 0.48, 0.42, 0.36, and 0.24 in *n*-butyl alcohol-acetic acid-water (8-2-5) at 26°, *n*-butyl alcohol-acetic acid-water (4-1-5) at 20°, *n*-butyl alcohol-acetic acid-water (4-1-5) at 26°, and *m*-cresol-acetic acid-water (48-2-50) at 20°, respectively. Dactylin was detected on the papergrams by spraying the dried paper strips with 5% aqueous aluminum chloride and observing the yellow fluorescence under ultraviolet light in a dark room.

Summary

Limits of detection of some pollen flavonoids are recorded. The flavonoids were detected by aluminum, beryllium, and zirconium ions. Paper chromatography revealed dactylin and isoquercitrin to be present in extracts of orchard grass pollen. Only dactylin was found in timothy pollen extracts.

Zusammenfassung

Die Erfassungsgrenzen der Tüpfelproben einiger Pollenflavone auf mit Aluminium-, Beryllium- und Zirkoniumsalz imprägniertem Papier werden angegeben. Papierchromatographie zeigte die Gegenwart von Dactylin und Isoquercitrin in Extrakten der Pollen von *Dactylis glomerata L.* an. Pollenextrakt von *Phleum pratense L.* enthielt nur Dactylin.

Résumé

Les auteurs indiquent les limites de détection de quelques flavonoïdes de pollen. Les flavonoïdes sont décelés par les ions aluminium, glucinium

et zirconium. La chromatographie sur papier a montré que la dactyline et l'isoquercitine étaient présentes dans les extraits de dactyle. Seule la dactyline a été trouvée dans les extraits de fléole des prés.

Literature

[1] *R. G. Lovell, K. P. Mathews,* and *J. M. Sheldon,* J. Allergy **26**, 408 (1955).
[2] *J. L. Fromer* and *W. S. Burrage,* J. Allergy **24**, 425 (1953).
[3] *A. Sosa* and *C. Sosa-Bourdouil,* C. r. acad. sci., Paris **235**, 971 (1952).
[4] *F. A. Stevens, D. Moore,* and *H. Baer,* J. Allergy **22**, 165 (1951).
[5] *M. S. El. Ridi, L. A. Strait,* and *M. H. A. Wafa,* Arch. Biochem. Biophysics **39**, 317 (1952).
[6] *F. W. Heyl,* J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1285 (1919).
[7] *R. Kuhn* and *I. Löw,* Chem. Ber. **77**, 196 (1944).
[8] *G. Tappi* and *E. Menziani,* Gazz. chim. ital. **85**, 703 (1955).
[9] *M. B. Moore* and *E. E. Moore,* J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2744 (1931).
[10] *M. C. Johnson, S. F. Hampton, A. W. Schiele,* and *S. Frankel,* J. Allergy **25**, 82 (1954).
[11] *G. E. Inglett,* Nature **178**, 1346 (1956); J. Org. Chem. **22**, 189 (1957).
[12] *F. J. Welcher,* Organic Analytical Reagents, Vol. IV. New York: Van Nostrand. 1948. pp. 370—377, 388, 389.
[13] *L. Hörhammer* and *K. H. Müller,* Arch. Pharmaz. **287**, 310 (1954).
[14] *L. Hörhammer* and *H. Wagner,* Arch. Pharmaz. **289**, 532 (1956).
[15] *R. Neu,* Z. analyt. Chem. **153**, 183 (1956).
[16] *E. C. Bates-Smith,* Partition Chromatography, Biochemical Society Symposia No. 3, p. 62, 1950.

Aus der Chemischen Abteilung des Paracelsus-Institutes, Bad Hall, und dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

Zur Hemmung der katalytischen Jodwirkung auf das System Cer(IV)-sulfat—arsenige Säure

Von

R. J. Magee* und **H. Spitzy**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 14. Juni 1958)

Submikrogramm-Mengen Jod werden heute allgemein durch ihre katalytische Wirkung auf das Redoxsystem Cer(IV)-sulfat—arsenige Säure[1] bestimmt. Die kürzlich von *Feigl* und *Jungreis*[2] beschriebene katalytische Beschleunigung der Reaktion zwischen Chloramin T (Natriumsalz des p-Toluensulfonchloramids) und dem Acetat der Tetrabase (NN′-Tetramethyl-diamino-diphenylmethan) durch minimale Jodmengen ist bisher in ihrer Anwendbarkeit zur quantitativen Bestimmung von Jodspuren noch nicht untersucht. Daher dient die erstgenannte temperatur- und zeitabhängige Reaktion vor allem für die photometrische Bestimmung des aus dem Blutserum nach verschiedenen Methoden freigelegten Jods[3]. Auch das soeben von *Spitzy* et al.[4] veröffentlichte Verfahren, bei dem das Jod aus der sauren reduzierten Veraschungslösung mittels Isotherndiffusion in eine alkalische Vorlage isoliert wird, verwendet diese Endbestimmung des Jods mit einer Standardabweichung von $\pm$ 1 ng. Die Unannehmlichkeit der zeitabhängigen Beobachtung dieser Katalysereaktion regte verschiedene Autoren an, Inhibitoren zum Cer(IV)-sulfat—arsenige-Säure-System einzuführen. *Fischl*[5] (dort weitere Lit.) untersuchte vor kurzem vergleichend die Hemmwirkung einiger vorgeschlagener Substanzen hinsichtlich ihrer analytischen Brauchbarkeit. Danach erweist sich die Reaktion zwischen Brucinacetat und Cerisulfat als überlegen. Widersprechende Literaturangaben über

* Chemistry Department, The Queen's University of Belfast, Northern Ireland.

die Stabilität der dabei gebildeten orangeroten Farbe sowie die Frage, ob diese Blockierung — auch nach Bremsung der Katalysereaktion bei niederen Temperaturen angewandt[6] — bei der soeben mitgeteilten Methode[4] einen Vorteil bringen würde, veranlaßten die hier beschriebenen Untersuchungen.

Versuche und Ergebnisse

1. Bremsen der katalytischen Reaktion durch Erniedrigung der Temperatur

In Anlehnung an *Grossmann* und *Grossmann*[6] wurden die mit einem Schliffstopfen verschlossenen Meßkölbchen nach Ablauf der Katalysereaktion in der Ausführungsform von *Spitzy* et al. (l. c.) — 15 Min. bei 40° — in Eiswasser rasch auf 1° abgekühlt. Photometrische Messungen an gekühlten Lösungen nach verschiedenen Zeitintervallen ergaben, daß die Katalysereaktion nicht vollständig gestoppt ist. Dieselbe Tendenz zeigten auch mit Kohlensäureschnee eingefrorene Lösungen, die nur zur jeweiligen Transmissionsmessung aufgetaut waren.

2. Blockierung der Katalysereaktion durch komplexe Bindung des Ceriions

In dieser Richtung wurde eine Reihe von Verbindungen untersucht: 8-Hydroxychinolin, Diphenylthiocarbazon, Phenol, α-Naphthol, Sulfanilsäure, Oxalsäure und Weinsäure. Am aussichtsreichsten erwies sich Phenol, das mit Ceriion einen orangebraunen Komplex bildet, der mit Äther oder Butylalkohol extrahierbar ist. Lichtdurchlässigkeitsmessungen an diesen Extrakten ergaben eine allmähliche Abnahme der Farbintensität innerhalb 10 Min.

3. Stabilität der Farbreaktion Brucinacetat—Cer(IV)-sulfat

Fischl[5] stellt im Gegensatz zu einigen anderen Autoren zur Stabilität des „Brucin-Ceri-Komplexes" fest, daß die Farbintensität ab Zugabe des Brucinacetates bis zu 15 bis 20 Stunden zunimmt. Um diese lange Wartezeit zu vermeiden, erhitzt er die Meßkölbchen nach dem Brucinzusatz für 5 Min. in kochendem Wasser und erhält eine stabile Farbe, die er bei 540 nm photometriert.

a) Entwicklung einer stabilen Farbe ohne Erhitzen.

Brucinacetat wurde nach *Fischl* (l. c.) hergestellt und zur Methode von *Spitzy* et al.[4] verwendet. Nach 15 Min. Katalysereaktion bei 40° (Stoppuhr) Zugabe von 0,5 ml Brucinacetat (0,5%ig). Die Ablesungen der Lichtdurchlässigkeit erfolgten bei 530 nm über eine Zeitdauer von 3 Tagen. Die Farbintensität stieg bis zu 21 Stunden an und blieb dann konstant.

b) Entwicklung einer stabilen Farbe mit Erhitzen.

Nach Ablauf der Katalysereaktion wurde Brucinacetat wie bei a zugefügt und die verschlossenen Meßkölbchen sofort für jeweils 10 Min.

bei 105° in den Trockenschrank gestellt. Die Lichtdurchlässigkeit der Lösungen wurde *unmittelbar* nach dem Abkühlen und in Zeitintervallen bis zur Gesamtdauer von 3 Tagen gemessen. Konstante Werte bewiesen die Stabilität der erhaltenen Farbe. Entsprechend den fünfzehn photometrischen Bestimmungen in einer Serie innerhalb von 15 Min. (*Spitzy* et al.[4]) wurde das mit Brucinacetat versetzte 1. Meßkölbchen nicht unmittelbar, sondern zusammen mit dem letzten, gleichbehandelten Meßkölbchen der Serie gleichzeitig für 10 Min. auf 105° erhitzt. Das

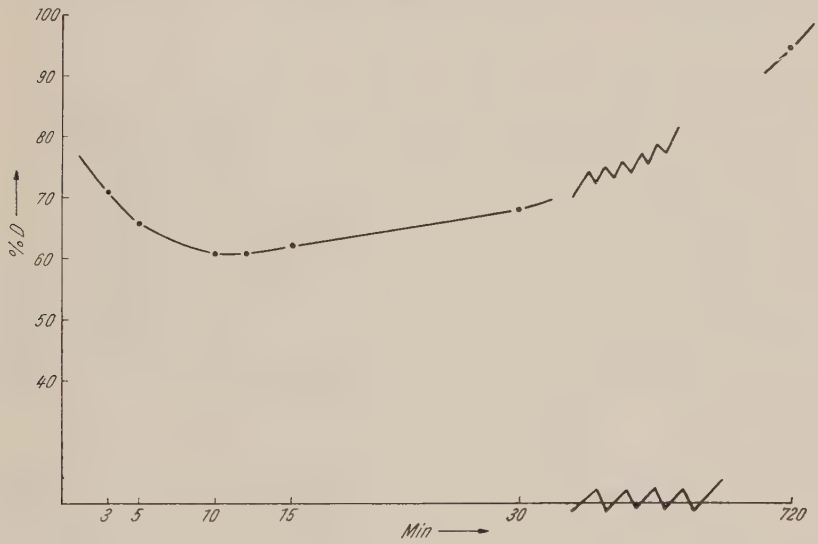


Abb. 1. Lichtdurchlässigkeit der mittels Brucinacetat gebildeten Farbe in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer (105°). Lösungen enthaltend 0,08 μg Jod nach Katalysereaktion

1. Meßkölbchen stand also für 15 Min. bei Zimmertemperatur neben dem Photometer. Die Ergebnisse waren sehr eigenartig. Die Transmissionswerte der gefärbten Lösungen des 1. Kölbchens lagen stets beachtlich unter jenen des letzten Kölbchens.

c) Einfluß der Dauer des Erhitzens auf die Entwicklung einer stabilen Farbe.

Den Meßkölbchen wurde Brucinacetat jeweils exakt nach 15 Min. Katalysereaktion bei 40° zugefügt. Die Dauer des unmittelbar darauffolgenden Einstellens der Kölbchen in den Trockenschrank bei 105° variierte von 3 Min. bis zu 12 Stunden. Nach Abkühlen der Lösungen wurde ihre Lichtdurchlässigkeit bestimmt. Die Ergebnisse (Abb. 1) zeigen, daß die Entwicklung einer stabilen Farbe von der Dauer des Erhitzens abhängt. Bei 10 bis 12 Min. Verweilen bei 105° wird eine maximale, stabile Farbe erhalten. Kürzeres Erhitzen genügt nicht für

eine volle Farbentwicklung, längeres hingegen bewirkt eine Intensitätsabnahme der Farbe. Gleichsinnige Ergebnisse erhält man auch an verdünnten Cerilösungen bei Abwesenheit von arseniger Säure und Jodid.

4. Absorptionsspektren von Brucinacetat-Cer(IV)-sulfat-Lösungen

Die Absorptionsspektren der nach erfolgter Jod-Katalysereaktion mit Brucinacetat behandelten Lösungen wurden ermittelt. Man erhält identische Kurven auch bei Variation der Aufheizdauer (10 und 60 Min.). Das Maximum liegt übereinstimmend bei 470 nm.

5. Eichkurven

Eine Serie von Eichkurven für 0,000, 0,020, 0,040, 0,060, 0,080 und 0,100 μg Jod wurde aufgestellt. 15 Min. Katalysereaktion, sodann sofortige zeitkontrollierte Zugabe von Brucinacetat und unmittelbare Erhitzung der Proben für 10 Min. auf 105° im Trockenschrank. Die Messung der Lichtdurchlässigkeit erfolgte wegen der erhöhten Farbintensität gegenüber der ungestoppten Katalysereaktion bei 0,5 cm Schichtdicke. Bei exakter Einhaltung dieser Bedingungen erhält man ausgezeichnete Übereinstimmung der Ergebnisse. Die Eichwerte ergeben für den angegebenen Bereich halblogarithmisch dargestellt eine leicht gekrümmte Kurve.

Diskussion

Die von *Grossmann* und *Grossmann*[6] vorgeschlagene Abbremsung der Katalysereaktion durch Abkühlen der Lösungen auf unter 4° ist unvollständig. Dies kann daher selbst bei nachfolgender Brucinreaktion für unsichere Ergebnisse verantwortlich sein. Nicht weiter verfolgt wurde die Bildung extrahierbarer Komplexverbindungen des Ceriions, da die Extraktion die Bestimmungsmethode komplizieren würde.

Übereinstimmend mit *Fischl*[5] erweist sich die Farbreaktion Brucinacetat—Cer(IV)-sulfat für den Abbruch der Katalysereaktion als geeignet. Im Gegensatz zur Annahme dieses Autors und von *Grossmann* und *Grossmann*[6] ist aus den hier mitgeteilten Ergebnissen zu folgern, daß Cer(IV)-sulfat mit Brucinacetat keinen Komplex im üblichen Sinne bildet. Die Nichtextrahierbarkeit mit organischen Lösungsmitteln, die seit langem bekannte Verwendung des Brucins als Redoxindikator[7] sowie die Absorptionsspektren legen vielmehr nahe, daß es sich um ein orangerotes Oxydationsprodukt des Brucins in Gegenwart von Ceriion in schwefelsaurer Lösung handelt. Die Untersuchungen ergeben weiters, daß die von *Fischl*[5] angegebene Aufheizdauer von 5 Min. für die volle Farbentwicklung zu kurz ist. Das Maximum an stabiler Farbintensität wird nur bei Erhitzen durch 10 bis 12 Min. auf 105° erhalten. Die

photometrische Auswertung sollte im Absorptionsmaximum von 470 nm erfolgen (*Fischl*[5] 540 nm).

Die aufgenommenen Eichkurven für Jodmengen von 0,000 bis 0,100 μg zeigen einen leicht gekrümmten Verlauf ähnlich der ungestoppten Katalysereaktion. Dies ist verständlich, da auch Verdünnungen von Cer(IV)-sulfat-Lösungen dem Lambert-Beerschen Gesetz nicht folgen[8]. Der von *Fischl*[5] verwendete kleinere Bereich bis nur 0,0125 μg Jod liegt auch nach unseren Ergebnissen praktisch auf einer Geraden.

Als Vorteile der mit Brucinacetat gestoppten Katalysereaktion sind anzusehen:

1. Eine beliebig große Anzahl photometrischer Bestimmungen ist ohne Zeitkontrolle infolge hoher Stabilität der Farbe durchführbar.

2. Die Intensität der orangeroten Farbe mittels Brucins übertrifft erheblich jene des gelben Ceriions.

Diesen Vorteilen stehen unseres Erachtens überwiegende Nachteile in Richtung einer methodischen Komplizierung gegenüber:

1. Brucinsulfat muß zeitkontrolliert (Stoppuhr) nach Ablauf der Katalysereaktion zugesetzt werden.

2. Die orangerote Farbe erfordert zu ihrer vollen Entwicklung und Stabilisierung sofortiges, zeitkontrolliertes Erhitzen der Lösungen für mindestens 10 bis höchstens 12 Min. auf 105°.

Wir sehen daher in der Anwendung der gestoppten Katalysereaktion zur Jodbestimmung im Blutserum nach *Spitzy* et al.[4], die kürzlich in ihrer Brauchbarkeit als klinische Routinemethode untersucht wurde[9], keinen besonderen Vorteil.

Zusammenfassung

Die Hemmung der katalytischen Jodwirkung auf die Redoxreaktion Cer(IV)-sulfat—arsenige Säure wird hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile bei analytischer Anwendung untersucht. Brucinacetat gibt mit Ceriion in schwefelsaurer Lösung nach *Fischl* eine quantitativ auswertbare Farbreaktion. Kritische Untersuchungen hierzu ergeben, daß die Lösungen zur vollen Entwicklung und Stabilität der orangeroten Farbe (Absorptionsmaximum 470 nm) mindestens 10 bis höchstens 12 Min. auf 105° zu erhitzen sind. Die Anwendung auf die Jodbestimmung im Blutserum nach *Spitzy*, *Reese* und *Skrube* bietet infolge methodischer Komplizierung keinen besonderen Vorteil.

Summary

The inhibition of the catalytic action of iodine on the redox-reaction ceric sulphate—arsenious acid was investigated with regard to the advantages and disadvantages in its analytical application. Brucine acetate gives, according to *Fischl*, a quantitative colour reaction with ceric ions in sulphuric

acid. Critical investigations carried out show that the solution only develops a stable, orange-red colour (absorption maximum 470 nm) between 10 and 12 minutes heating. Application of this procedure to the determination of iodine in blood serum by the method of *Spitzy, Reese* and *Skrube* introduces complications and has, therefore, no special advantage.

Résumé

Etude des avantages et des inconvénients de l'emploi en chimie analytique de l'inhibition de l'effet catalytique de l'iode sur la réaction d'oxydo-réduction cerium(IV)-sulfate—acide arsenieux. Avec les ions cériques l'acétate de brucine donne, en solution sulfurique, d'après *Fischl*, une réaction colorée susceptible d'être employée pour une détermination quantitative. Des recherches critiques ont montré que les solutions devaient être chauffées pendant au moins 10 min. et au plus 12 min. à 105° pour développer complètement la couleur rouge orangé et obtenir sa stabilité (maximum d'absorption à 470 nm). L'application à la détermination de l'iode dans le sérum sanguin d'après *Spitzy, Reese* et *Skrube* n'offre aucun avantage particulier du fait de la complication de la méthode.

Literatur

[1] *E. B. Sandell* und *I. M. Kolthoff*, Mikrochim. Acta **1**, 9 (1937).
[2] *F. Feigl* und *E. Jungreis*, Z. analyt. Chem. **161**, 87 (1958).
[3] *H. Spitzy* und *H. Lieb*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 273.
[4] *H. Spitzy, M. Reese* und *H. Skrube*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 488.
[5] *J. Fischl*, Clin. Chim. Acta **1**, 462 (1956).
[6] *A. Grossmann* und *G. F. Grossmann*, J. Clin. Endocrinology **15**, 354 (1955).
[7] *G. Jander*, Neuere maßanalytische Methoden. Stuttgart: F. Enke. 1956. S. 307.
[8] *J. J. Moran*, Analyt. Chemistry **24**, 378 (1952).
[9] *G. Hitzenberger, N. Honetz* und *R. Kotzaurek*, Wien. klin. Wschr. **70**, 595 (1958).

Aus der Landwirtschaftlich-Chemischen Bundesversuchsanstalt in Wien

Zur Kobaltbestimmung mit β-Nitroso-α-Naphthol

Von

H. Schüller

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juni 1958)

Über die Bestimmung des Kobalts mit β-Nitroso-α-Naphthol (NN) sind in den letzten Jahren einige Arbeiten erschienen. *Baron*[1, 2, 3] benützte diese Methode für die Analyse von Pflanzen und Böden, *Claassen* und *Daamen*[4] sowie *Pontet*[5] und *Jungblut*[6] zur Analyse von Eisen und Nichteisenlegierungen. Die Arbeiten zeigen, daß sich die auf ältere Publikationen zurückgehende Methode universell, sowohl für die Zwecke der Agrikulturchemie und Biochemie wie auch für die der Metallanalyse, eignet.

Der Vorteil der Methode gegenüber der viel benützten Arbeitsweise mit Nitroso-R-Salz besteht darin, daß die Vortrennung und Herstellung der Farblösung in einem Arbeitsgang durchgeführt werden können, während bei der Methode mit Nitroso-R-Salz die Vortrennung, Veraschung und Herstellung der Farblösung drei Arbeitsgänge notwendig machen. Im Rahmen einer ausgedehnten Untersuchung über die Spurenelementgehalte von Futtermitteln wurde die Methode mit NN benützt. Leider hat keine der oben zitierten Modifikationen den Anforderungen voll entsprochen, weshalb die auftretenden Unstimmigkeiten genauer untersucht und Wege zu ihrer Beseitigung gefunden werden mußten.

Prinzip der Methode

In der Kobalt enthaltenden Lösung werden durch Zusatz von Na-Citrat die die Bestimmung störenden Metalle als Komplexe gebunden und die Lösung entsprechend gepuffert. Nach Zusatz einer essigsauren NN-Lösung wird nach Beendigung der Reaktion der gebildete Kobalt-NN-Komplex mit einem organischen Lösungsmittel ausgeschüttelt und die Extinktion der erhaltenen himbeerroten organischen Lösung gemessen.

Die Methoden von *Baron* und *Pontet* sind in den wesentlichen Details gleich und werden im folgenden als „Warmmethode" bezeichnet, jene von *Claassen* und *Daamen* als „Kaltmethode".

Die „Warmmethode" arbeitet bei einem p_H von 5,0 bis 5,5 mit Na-Citrat und Na-Acetat als Puffer. Die Bildung des Komplexes wird in der Wärme vorgenommen, wobei die Erhitzungszeiten und Temperaturen nach den Angaben der einzelnen Arbeiten stark schwanken. *Pontet* wartet mit der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches bis zum Morgen des nächsten Tages, während *Baron* sofort nach der Reaktion ausschüttelt.

Bei der „Kaltmethode" wird die Bildung des Komplexes in der Kälte nach einer Wartezeit von 30 Minuten vorgenommen, die Reaktionsdauer wird jedoch durch Erhöhung des Überschusses an NN abgekürzt.

Die bei beiden Methoden auftretenden Störungen werden nach der Angabe der Autoren durch Eisen-II, Zinn-II, Gold und Platinmetalle verursacht.

Die Störung durch Eisen-II wird nach *Baron* durch Oxydation mit Salpetersäure in der Hitze und Zusatz von Citrat ausgeschaltet. *Pontet* entfernt das Eisen durch Ausschütteln mit Isopropyläther in stark salzsaurer Lösung, *Claassen* und *Daamen* setzten den Proben große Mengen von Citrat zu und erreichen durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd, daß das Eisen sicher in der dreiwertigen Form bleibt und nicht durch Citrat teilweise reduziert wird.

Bei der Durchführung der Analyse von Futter und Düngemitteln zeigte sich jedoch, daß außer den angegebenen noch weitere Störungen auftreten, die nach den angegebenen Arbeitsweisen nicht zu vermeiden sind. Bei der Analyse solcher Materialien treten Störungen durch Eisen, Zinn und Gold nicht auf, wohl aber durch Mangan und Platin.

Die Störung durch Mangan

Unter den Bedingungen der „Warmmethode", also bei Siedehitze und einem p_H von zirka 5, zeigt Mangan-II-Salz, das aus Kaliumpermanganat durch Reduktion mit schwefliger Säure erhalten wurde, bei allen Wellenlängen von 300 bis 600 nm Absorption*. Diese Extinktionen betragen für 1000 μg Mn gegenüber jenen von 5 μg Kobalt bei den Wellenlängen der Meßmaxima des Kobalts bei 5 cm Schichtdicke in 25 ml Volumen:

	310 nm	365 nm	535 nm
E_{Co}	0,91	0,60	0,24
E_{Mn}	0,19	0,15	0,04
+ Fehler %	21,0	25,0	16,5

* Für die Zwecke dieses Testes konnte *nur* Kaliumpermanganat verwendet werden, da alle Präparate von Mangansulfat kleine Mengen Kobalt enthielten.

Mit steigender Manganmenge steigen die Extinktionen bei allen Wellenlängen bis zu einer Manganmenge von zirka 2000 µg. Die Steigerung entspricht *nicht* dem Lambert-Beerschen Gesetz. Versuche, diesen Fehler durch eine geeignete Behandlung der Farblösung zu eliminieren, schlugen fehl, ebenso hatten Zusätze zum Reaktionsgemisch keinen Erfolg. Da z. B. Kleie bei einem Kobaltgehalt von 0,2 ppm bis zu 200 ppm Mangan enthält und bei Düngemitteln dieses Verhältnis noch ungünstiger ist, konnte dieser Fehler nicht hingenommen werden.

Als wirksame Maßnahme, die Störung durch Mangan auszuschalten, hat sich eine modifizierte Arbeitsweise nach der „Kaltmethode" erwiesen. Hier wird zur Oxydation des Eisens Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Wasserstoffperoxyd wirkt aber Mangansalzen gegenüber als Reduktionsmittel. Durch diesen Kunstgriff wird das anwesende Mangan in der zweiwertigen Form gehalten, welche Wertigkeitsstufe anscheinend nicht befähigt ist, einen Komplex mit NN zu bilden. Selbst Mengen von 100 mg Mangan geben bei keiner Wellenlänge meßbare Extinktionen*.

Die Störung durch Platin

Diese Störung wird nur von *Claassen* und *Daamen* ausdrücklich festgestellt. Sie spielt bei der Analyse technischer Metalle natürlich keine Rolle, bei der Analyse von Materialien, die den Gegenstand dieser Arbeit bilden, aber insofern, als man gezwungen ist, in Platingeräten zu arbeiten. Die Mengen Platin, die bei der Vorbereitung der Proben in Lösung gehen können, betragen mitunter bis zu einem Milligramm. Platin, das nach der Veraschung und Lösung der Asche mit Säure teils als Platin-II-Salz, teils als Platin-IV-Salz vorliegt, bildet in beiden Wertigkeitsstufen mit NN unter den Bedingungen der Methodik einen Komplex, der jedoch braun gefärbt ist. Die Extinktionen steigen zwar bei reinen Platinsalzen sowie bei Mischungen von Platin und Kobalt an, folgen jedoch nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz. Bei Zusammentreffen von Platin und Kobalt in einer Lösung ist die Extinktion des erhaltenen NN-Komplexgemisches nicht der Summe der Einzelextinktionen gleich. Ein geeignetes Tarnmittel für Platin konnte nicht gefunden werden. Klarheit über die Art der Schwierigkeit und ihr Ausmaß konnte erst die Aufnahme der Extinktionskurven der in Frage kommenden Komplexe bringen.

---

* Die Tatsache, daß die Manganstörung durch Wasserstoffperoxyd beseitigt werden kann, läßt die Vermutung berechtigt erscheinen, daß dieser Zusatz tatsächlich der Eliminierung der *Manganstörung* in Stahl dient und nicht dem Schutz des Eisen-III vor Reduktion durch Citrat, wie *Claassen* und *Daamen* annehmen. Diese Vermutung liegt nahe, da ja praktisch alle Eisen- und Stahlsorten einige Zehntelprozente Mangan enthalten. Das Problem wurde zunächst nicht näher untersucht, da es nicht unmittelbar interessierte.

Abb. 1 zeigt die Extinktionskurven des reinen Kobaltkomplexes bei zwei Konzentrationen sowie jene des Platinkomplexes, der Mischung beider Komplexe und die Kurve der Nullösung.

Die Schichtdicke beträgt 50 mm, die Menge des Lösungsmittels 25 ml in allen Fällen. Das Diagramm zeigt fünf Extinktionskurven folgender Komplexe und Konzentrationen:

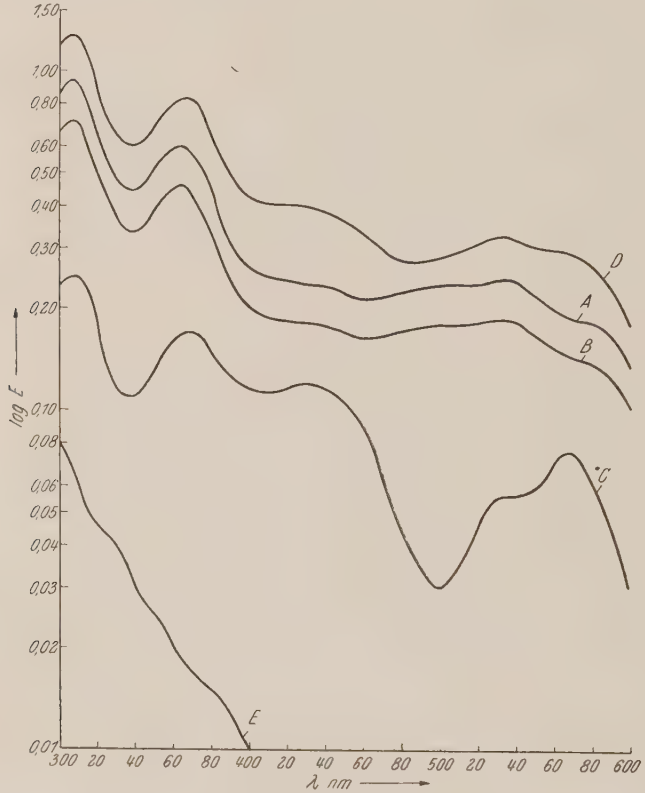


Abb. 1

Kurve *A* 5 μg Kobalt;
Kurve *B* 4 μg Kobalt;
Kurve *C* 1000 μg Platin aus $(NH_4)_2PtCl_6$*;
Kurve *D* 5 μg Kobalt + 1000 μg Platin;
Kurve *E* Nullösung (Reagenzien).

Alle Kurven sind als „typische Farbkurven" dargestellt, das heißt gegen die Wellenlänge ist log *E* aufgetragen. In dieser Darstellung wird

* Es wurde Ammoniumchloroplatinat spektralrein der Fa. Johnson und Matthey verwendet.

die qualitative Identität der beiden Kurven *A* und *B*, die nur reinem Kobalt entsprechen, durch ihre gleichen Ordinatenabstände besonders deutlich zum Ausdruck gebracht. Ebenso deutlich tritt der Unterschied der Kurve *C* gegenüber *A* und *B* in Erscheinung, da hier keine Äquidistanz zu finden ist.

Die Schwierigkeit des Problems besteht nun darin, daß einmal die beiden Komplexe des Kobalts und des Platins sehr ähnliche spektrale Eigenschaften zeigen, anderseits im Falle des Platins die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes nicht erfüllt ist*.

Um zunächst entscheiden zu können, ob eine nach diesen Methoden erhaltene Farblösung nur den Kobalt- oder auch den Platin-NN-Komplex enthält, mißt man bei zwei Wellenlängen, bei denen die Extinktionsunterschiede möglichst verschieden sind. Dies ist bei den beiden Maxima 310 und 365 nm und den Wellenlängen 420 bis 440 nm der Fall. Man geht nun so vor, daß man z. B. bei 365 nm die Extinktion der fraglichen Lösung mißt und nun an Hand der Extinktionskurve reinen Kobalts entweder graphisch oder durch Rechnung feststellt, wie hoch die Extinktion bei 420 nm sein müßte, wenn nur Kobaltkomplex vorläge. Ist der Wert bei 420 nm dem aus der Testkurve errechneten gleich, dann war nur Kobalt vorhanden. Ist der Wert bei 420 nm jedoch größer, dann ist der Lösung auch Platin beigemischt. Über die quantitative Auswertung nach einem Näherungsverfahren wird weiter unten berichtet. Da die Störung durch Platin bei der „Warmmethode" zirka 4- bis 5mal so groß wie bei der „Kaltmethode" ist, wurde schon im Hinblick auf die Tatsache, daß man mit Wasserstoffperoxyd die Manganstörung ausschalten kann, nur nach dieser Methode gearbeitet**.

Experimenteller Teil

Vorbereitung der Proben

Um jede Verunreinigung der Proben durch Metalle, die aus den Mühlen stammen können, auszuschließen, werden die Proben keiner mechanischen Zerkleinerung unterzogen, da ja meist in der gleichen Einwaage neben Kobalt auch die Elemente Eisen, Mangan, Kupfer und Zink bestimmt werden müssen. Futter- und Düngemittel sind meist so weit kleinstückig,

* Die Hauptschwierigkeit liegt in dem Umstand, daß nur ein Bruchteil des vorhandenen Platins zum NN-Komplex umgesetzt wird. Der Grad der Umsetzung hängt von der Reaktionszeit, dem Überschuß an NN, der Temperatur und der Menge gleichzeitig anwesenden Kobalts ab. Große Mengen Kobalt über 10 μg drängen die Bildung des Platinkomplexes so weit zurück, daß praktisch kein Fehler zu bemerken ist, sofern man bei Zimmertemperatur arbeitet.

** Bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd zum Reaktionsgemisch ist es nicht möglich, durch Erhitzen die Reaktionszeit zu verkürzen, da hiedurch die Extinktionen des Kobalt-NN-Komplexes erniedrigt werden.

daß sie ohne Schwierigkeiten verarbeitet werden können. Pflanzen, z. B. Heu, werden mit einer Schere zerschnitten oder nach vollkommenem Trocknen mit der Hand zerrieben. Bei harten Stengeln oder Blattrispen ist die Zerkleinerung mit der Schere vorzuziehen. Die Einwaage soll so hoch sein, daß ein gutes Durchschnittsmuster genommen werden kann, anderseits sollen die zu verarbeitenden Mengen ohne besondere Umstände zu beherrschen sein. Eine Einwaage von 20 g hat sich unter diesen Gesichtspunkten in jeder Hinsicht bewährt. Diese Menge ist natürlich nur durch trockene Veraschung zu mineralisieren. Materialien, die beim Erhitzen stark schäumen, wie Melasse oder Blutmehl, sind zunächst unter einem Oberflächenerhitzer zu verkohlen und erst dann in einer Muffel zu veraschen. Rein anorganische Muster, wie Futterkalk und Düngemittelmischungen, werden direkt in Salzsäure gelöst, vom Rückstand abfiltriert und weiter verarbeitet, wie bei der Aufarbeitung der Aschen angegeben.

Die Wahl der Veraschungsgefäße hängt vom Muster ab. Stark phosphathaltige Proben, wie Knochenschrot oder Tierkörpermehl, müssen in Quarz- oder Porzellanschalen verascht werden, ebenso Muster, die Nitrate enthalten, sowie Proben unbekannter Zusammensetzung*. Pflanzen und Futtermittel pflanzlichen Ursprungs werden in Platinschalen verascht. Man verascht bei 550°, wobei man langsam anheizt, um eine Entzündung der Dämpfe zu vermeiden. Man läßt 2 Stunden in der Muffel und wendet dann die Asche mit einem Spatel, um zusammengebackenen Klumpen Gelegenheit zu geben, durch besseren Luftzutritt zu verbrennen. Nach einer weiteren Stunde ist der größte Teil der organischen Substanz verbrannt. In *einem* Arbeitsgang kann eine vollkommene Veraschung nie durchgeführt werden; dies wird durch den hohen Gehalt an Kalk und Kieselsäure der Proben verhindert. Falls zuerst in Quarz oder Porzellanschalen verascht werden mußte, wird die Asche in Platinschalen gebracht und die Reste mit einem Pinsel gesammelt. Die Schalen sind mit Salzsäure zu waschen und diese mit der Hauptmenge zu vereinigen. Die Asche wird nun mit Salzsäure aufgenommen, wobei man mit einem Uhrglas bedeckt. Man setzt auf das Wasserbad und läßt stehen, bis sich nichts mehr löst. Man filtriert in einem 100-ml-Meßkolben und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser. Der Rückstand wird mit dem Filter in die Platinschale zurückgebracht, getrocknet und noch einmal verascht. Die Asche wird nun mit Schwefelsäure und Flußsäure wie üblich von Kieselsäure befreit. Falls noch organische Substanz vorhanden ist, wird abermals in der

* Knochensplitter oder gröbere Körner von Calciumphosphat können bei der Veraschung in Platinschalen durch Bildung von Platinphosphorlegierungen schwere Schäden in Form von Löchern im Schalenboden verursachen.

Muffel erhitzt, bis alles verbrannt ist. Man nimmt mit Salzsäure auf, behandelt am Wasserbad und filtriert zum ersten Filtrat. Wenn alles bis auf einige Quarzkörner in Lösung gebracht ist, füllt man zur Marke auf. Die vollkommene Veraschung und Entfernung der Kieselsäure ist unbedingt notwendig, da sonst Verluste an Schwermetallen eintreten.

Bei manchen Proben, die viel Kieselsäure enthalten, läßt sich nach der ersten Veraschung die Filtration nicht durchführen, da die Kieselsäure das Filter in kurzer Zeit verlegt. In diesem Fall ist es besser, eine neue Einwaage zu machen, diese zu veraschen und sofort mit Flußsäure und Schwefelsäure zu behandeln. Allerdings löst sich der so erhaltene Rückstand dann wegen der großen Mengen entstandenen Calciumsulfats nur schwer in Salzsäure. Durch längeres Digerieren in nicht zu stark salzsaurer Lösung kommt man schließlich zu einer blanken Lösung. Das erste Filtrat ist meist etwas trüb von kleinen Mengen kolloider Kieselsäure, die aber die Bestimmung der Schwermetalle nicht stört.

Die Notwendigkeit der vollkommenen Veraschung und Entfernung der Kieselsäure soll an zwei Beispielen gezeigt werden.

In einer Heuprobe und einem Kälberfutter wurden folgende Teilmengen des Gesamtkobaltgehaltes gefunden:

	Heu	Futter
im Extrakt der ersten Veraschung	64%	81,5%
im Extrakt der zweiten Veraschung.....	23%	3,5%
im Extrakt nach Behandlung mit HF....	13%	15,0%

Photometrische Bestimmung

Reagenzien:

*Natriumzitrat 40%ig**: 325,8 g Zitronensäure p. a. werden in 500 ml Wasser, 186 g NaOH p. a. werden in 300 ml Wasser gelöst. Nach Zusammengießen beider Lösungen wird auf p_H 7 gebracht und zu einem Liter ergänzt.

1%ige Lösung von β-Nitroso-α-Naphthol: 1 g NN p. a. werden in 50 ml Eisessig gelöst. Man setzt 1 g Aktivkohle p. a. zu und füllt mit Eisessig auf 100 ml auf. Unmittelbar vor Gebrauch wird filtriert.

3%iges Wasserstoffperoxyd: Perhydrol p. a. 1 : 10 verdünnt.

Toluol p. a.**.

25 bis 50 ml der Probelösung werden in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen pipettiert. Man setzt nun 10 ml Zitratpuffer zu, bei kalk-

* Die Herstellung der essigsauren NN-Lösung wurde unverändert nach der Angabe von *Claassen* und *Daamen* übernommen. Als Extraktionsmittel wird, dem Vorschlag *Barons* folgend, Toluol verwendet. Der Vorteil, für eine Bestimmung mit *einem* Scheidetrichter auskommen zu können, fällt gegenüber dem Nachteil der Brennbarkeit des Toluols entscheidend ins Gewicht.

** Entgegen der Angabe *Barons* ist nur Toluol p. a. brauchbar, da bei Verwendung unreineren Toluols die Extinktionen der Blindwerte unter denen des Toluols liegen.

reichen Proben die doppelte Menge, und bringt mit 2-n Salzsäure oder Natronlauge auf ein p_H von 4. Nach Zugabe von 10 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd setzt man aus einer Bürette 1 ml der filtrierten Reagenslösung zu und läßt über Nacht stehen, nachdem man auf ein Volumen von zirka 100 ml gebracht hat. Am nächsten Morgen pipettiert man 25 ml Toluol zu und schüttelt im Kolben 5 Minuten von Hand. Man trennt nun die beiden Phasen in einem zylindrischen Scheidetrichter von 150 ml. Die obere organische Schicht enthält neben dem Überschuß des Reagens den NN-Komplex des Kobalts. Man schüttelt nun die organische Schicht mit 20 ml 2-n Salzsäure mit 100 Schüttelschlägen aus*. Die wäßrige Schicht wird abgelassen und die Toluolphase mit 20 ml 2-n NaOH wieder mit 100 Schüttelschlägen ausgeschüttelt. Dabei färbt sich die wäßrige Schicht durch den Überschuß des Naphthols orange, während die organische Schicht je nach dem Kobaltgehalt mehr oder weniger rot gefärbt ist. Man trennt die Phasen, wäscht mit Wasser die Wände des Scheidetrichters nach und wiederholt die Behandlung der oberen Schicht mit Lauge noch einmal. Nach der Trennung der Schichten wird die organische Phase durch ein Papierfilter filtriert. Man mißt die Extinktion der organischen Lösung bei 310 oder 365 nm gegen eine gleichbehandelte Nullösung. Die gefundene Extinktion wird an Hand einer Eichlinie, die man mit reinem Kobaltsalz aufgestellt hat, in die zugehörige Konzentration umgerechnet. Zur Aufstellung der Eichlinie dient eine Kobaltsulfatlösung, die in 1 ml 1 μg Kobalt enthält.

Wahl der Reaktionszeit und der Menge des Reagens

Bei Proben, wie sie den Gegenstand dieser Arbeit bilden, ist die von *Claassen* und *Daamen* angegebene Reaktionszeit von 30 Minuten zu kurz. 5 μg Kobalt geben bei 365 nm mit verschiedenen Reagensmengen bei verschiedenen Reaktionszeiten folgende Extinktionen in einer Schichtdicke von 5 cm:

	Dauer in Stunden				
	$^1/_2$	1	2	4	24
E_{365} bei 1 ml NN	0,32	0,49	0,585	0,60	0,60
E_{365} bei 2 ml NN	0,535	0,59	0,60	0,60	0,60

Da die Störung durch Platin mit steigender Menge des Reagens bei gleicher Menge Co und Pt steigt, ist es günstiger, mit 1 ml Reagens zu arbeiten und über Nacht stehen zu lassen. Bei hohen Kobaltgehalten kann man, ohne einen Fehler zu machen, mit 2 ml Reagens arbeiten und schon nach zweistündigem Stehen aufarbeiten.

* Die Behandlung mit Salzsäure löst keinerlei gefärbte Nebenverbindungen aus der organischen Phase. Sie hat sich lediglich als vorteilhaft erwiesen, um ausgefallene Kalksalze zu lösen oder schmierige Fällungen, die sich an den Wänden des Trichters ansetzen und die Phasentrennung erschweren, zu entfernen.

Wahl der Wellenlänge

Wie bereits erwähnt, zeigt der Kobalt-NN-Komplex drei Maxima. Die beiden Maxima im UV besitzen eine wesentlich höhere Extinktion als jenes im sichtbaren Gebiet bei 535 nm, das bisher zur Konzentrationsbestimmung verwendet wurde. Die Maxima liegen bei den Wellenlängen 308 bis 309 nm, 365 bis 366 nm und 530 bis 535 nm. 5 μg Kobalt geben als NN-Komplex in 25 ml Toluol gelöst bei 5 cm Schichtdicke:

nm	*E*
310	0,91
365	0,60
535	0,24

Da der Blindwert bei 310 nm immerhin 0,08 beträgt, gegen einen solchen von 0,02 bei 365 nm, ist die Messung bei dieser Wellenlänge an sich günstiger, doch hängt die Wahl der Wellenlänge von der Konzentration des Kobalts in der Lösung ab.

Trennung des Kobalts vom Platin

a) Zur Trennung des Kobalts vom Platin sind drei Wege möglich. Am einfachsten — und in den meisten Fällen ist dieser Weg gangbar — ist es, das Platin mit Hilfe eines Anionenaustauschers zu entfernen. Platin ist in der Probelösung als Chlorokomplex vorhanden und kann vom Kobalt, das als Chlorid oder Sulfat in der Lösung vorliegt, an einen geeigneten Austauscher gebunden werden. Man füllt, wenn keine geeignete Kolonne verfügbar ist, eine Bürette mit Schliffhahn mit Dowex 2 X 8, 20 bis 50 mesh, bis zu einer 20 ml entsprechenden Höhe. Der Austauscher wird mit 2-n HCl in seine Chloridform gebracht und dann mit Wasser so lange gewaschen, bis das p_H des ablaufenden Wassers etwa 5 beträgt. Nun gibt man je nach dem Kobaltgehalt 25 bis 50 ml der Probelösung, die man mit verdünnter Lauge auf ein p_H von 1 bis 2 gebracht hat, auf die Kolonne. Man läßt die Lösung in rascher Tropfenfolge durch die Bürette fließen und fängt die ersten 20 ml in einem Becherglas auf. Nun stellt man einen 300-ml-Erlenmeyerkolben als Vorlage unter die Bürette, wäscht zuerst mit den ersten 20 ml nach und dann mit so viel Wasser, daß das p_H von 5 wieder erreicht wird. Der Inhalt des Erlenmeyerkolbens wird wie oben beschrieben auf Kobalt weiter untersucht. Zur Regenerierung des Austauschers entleert man am besten mehrere Büretten in ein Becherglas, übergießt mit 6-n HCl, läßt unter gelegentlichem Umrühren eine halbe Stunde stehen und wäscht dann durch Dekantieren mit Wasser, bis das Ausgangs-p_H erreicht ist. Da die Begleitstoffe bei der Reinigung des Austauschers eine gewisse Rolle spielen, kann kein allgemeingültiges Rezept gegeben werden, wie oft der Austauscher regeneriert werden kann. Außerdem kann nur ein Teil des am Austauscher gebundenen Platins durch die Behandlung mit Salzsäure abgelöst werden*. Im Zweifelsfall überzeugt man sich durch einen Versuch mit einer Mischung von Platin und Kobalt, ob der Austauscher noch verläßlich arbeitet. Diese Methode versagt, wenn große Mengen Phosphorsäure in der Lösung zugegen sind. Dies ist bei

* Nach zwanzigmaliger Regenerierung konnte noch keine Abnahme der Wirksamkeit des Austauschers bemerkt werden.

Phosphatdüngern und phosphathaltigen Futtermitteln, wie Knochenasche, der Fall. Bei solchen Mustern treten Kobaltverluste auf, da am Austauscher auch Phosphorsäure gebunden wird, die das Kobalt nicht quantitativ passieren läßt.

b) *Trennung mit Dithizon.* Platin-II-Salze lassen sich bei einem p_H von 1 bis 2 mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln. Platin-IV-Salze geben keine Reaktion. Die Methode ist von verschiedenen Autoren beschrieben, so von *Scharrer*[7], und dient als Vortrennung bei der Bestimmung des Kobalts mit Nitroso-R-Salz. Die Eigenschaften des Platins laufen bei den Bedingungen der Methode mit denen des Kupfers vollkommen parallel, so daß die bei *Scharrer* angegebene Methode auch zur Trennung des Platins vom Kobalt geeignet ist.

c) *Trennung bei hohem Phosphorsäuregehalt oder großen Mengen anorganischer Salze.* Die nach der Vorbehandlung erhaltene Aschelösung wird, wie im Abschnitt „photometrische Bestimmung" beschrieben, angesetzt, wobei der Zusatz von Na-Zitrat verdoppelt wird. Nach Stehen über Nacht ist meist reichlich Calciumzitrat ausgefallen. Man extrahiert nun nicht mit Toluol, sondern mit Chloroform. Die Chloroformmenge ist nicht genau abzumessen, da diese Operation nur den Zweck hat, den Komplex aus der wäßrigen Phase quantitativ zu extrahieren. Nach Zugabe von 20 ml Chloroform schüttelt man kräftig 1 Minute lang. Nun löst man durch Zugabe von 2-n Salzsäure den Kalkniederschlag auf, gießt in einen Scheidetrichter und läßt die *untere* Chloroformschicht in einen kleinen Erlenmeyerkolben fließen, wobei man darauf achtet, daß *kein Wasser* abfließt. Die wäßrige Schicht gießt man über den Kopf des Scheidetrichters in den ursprünglichen Reaktionskolben zurück, setzt wieder 10 ml Chloroform zu, schüttelt und füllt zur Trennung in den Scheidetrichter zurück. Dies setzt man so lange fort, bis die ablaufende Chloroformschicht farblos bleibt. In der Regel genügen 50 ml Chloroform zur quantitativen Extraktion des Kobaltkomplexes und des Überschusses des NN. Der Extrakt wird nun eingeengt, aber *nicht zur Trockene verdampft* und mit Chloroform in eine Porzellan- oder Quarzschale übergespült. Um das Kriechen des Komplexes zu verhindern, wird unter einem Oberflächenstrahler verdampft. Man setzt nun 1 ml einer 10%igen Magnesiumsulfatlösung und 1 ml 25%iger Schwefelsäure zu*. Man verdampft auf dem Sandbad, bis die Schwefelsäure entfernt ist, und setzt in die Muffel bei 550°. Die so erhaltene Asche ist meist grau von kleinen Mengen Kohlenstoff. Man befeuchtet mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, verdampft unter dem Strahler und setzt wieder in die Muffel. Die so erhaltene Asche ist rein weiß. Man nimmt nun mit 1 ml Königswasser auf, verdampft am Wasserbad zur Trockene und nimmt mit 5 ml 0,1-n Salzsäure auf. Nun setzt man 1 g Dowex 2, 200 bis 400 mesh, in der Chloridform zu, schüttelt einige Male gut um und filtriert in einen Erlenmeyerschliffkolben, in dem die Bestimmung durchgeführt wird.

d) *Auswertung ohne Trennung.* Eine Auswertung nach dem Prinzip der Analyse eines Zweistoffgemisches ist nicht möglich, da die Absorption des Platin-NN-Komplexes unter den Umständen des Verfahrens nicht dem Gesetz nach *Lambert-Beer* folgt. Da, wie schon dargelegt, die beiden Komplexe in ihren Absorptionseigenschaften sehr ähnlich sind, versagen auch die in

* Der Zusatz von Magnesiumsulfat hat den Zweck, die Kobaltmenge gleichmäßig über den Boden der Schale zu verteilen und ein Festbrennen des Oxydes zu verhindern. Direkte Verbrennung ohne Schwefelsäurebehandlung führt zu Kobaltverlusten.

der Literatur beschriebenen Verfahren zur Bestimmung solcher Zweistoffgemische. Mit Hilfe eines empirisch gefundenen Näherungsverfahrens kann man in den meisten Fällen bei Serienanalysen gleichartiger Muster eine Trennung nach einer der beschriebenen Methoden umgehen. Das Verfahren beruht auf den verschiedenen Extinktionsdifferenzen zwischen den beiden Komplexen bei verschiedenen Wellenlängen, wie schon eingangs angedeutet wurde.

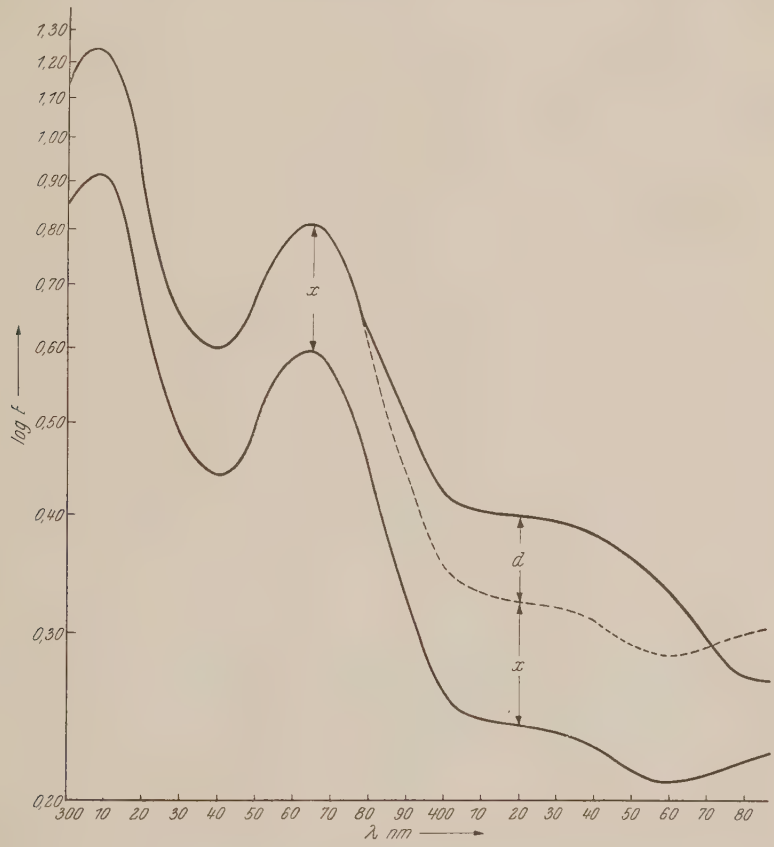


Abb. 2

Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus den typischen Farbkurven des Kobalt-NN-Komplexes bei einer Konzentration von 5 μg und der Mischung des Platin- und Kobaltkomplexes, erhalten aus 5 μg Kobalt + 1000 μg Platin. Beide Kurven wurden bei einer Schichtdicke von 5 cm in 25 ml Toluol aufgenommen. Die Extinktionen beider Lösungen betragen:

	E_{365}	E_{420}
Co allein	0,60	0,24
Co + Pt.....	0,80	0,40
Differenz x	0,20	

Für den reinen Kobaltkomplex gilt aus der Extinktionskurve

$$\frac{E_{420}}{E_{365}} = \frac{0{,}24}{0{,}60} = 0{,}40.$$

Multipliziert man diesen Faktor mit 0,80, so erhält man 0,32, einen Wert, den man bei 420 nm erhalten müßte, wenn reiner Kobaltkomplex vorläge. Die Differenz auf den gemessenen Wert von 0,40 beträgt also 0,08. Diese Differenz ist ein Maß für die Störung durch Platin. In der Abb. 2 ist die zu dem Wert bei 365 nm passende Extinktionskurve für reines Kobalt strichliert eingezeichnet. Die Differenz d entspricht dem obigen Wert von 0,08. Stellt man sich nun eine Testreihe her, die aus je 5 μg Co und steigenden Mengen Pt besteht, und bestimmt nach Ausschütteln der Komplexe die Extinktionen bei 365 nm und 420 nm, so erhält man zwischen den Größen x und d eine angenähert lineare Beziehung. In Tabelle 1 sind die Extinktionen einer Testreihe bei 365 und 420 nm sowie die sich daraus ergebenden Korrektionswerte x und d zusammengestellt. Abb. 3 zeigt die Beziehung x gegen d in graphischer Darstellung. Bei einer unbekannten Probe verfährt man demnach so, daß man die Extinktionen der erhaltenen Toluollösung bei 365 nm und 420 nm mißt. Man multipliziert die Extinktion bei 365 nm mit 0,4 und erhält den Wert, den eine Lösung reinen Kobaltkomplexes bei 420 nm haben müßte. Stimmt dieser errechnete Wert mit dem gefundenen überein, dann ist keine Korrektur anzubringen. Im anderen Fall ist die Differenz gegen den gemessenen Wert zu bilden und aus dem Diagramm der Wert x zu suchen. Um diesen Betrag ist die gemessene Extinktion bei 365 nm zu vermindern, um die richtige Extinktion bei 365 nm zu erhalten, mit deren Hilfe man dann aus der Eichkurve die Konzentration an Kobalt bestimmen kann. Das angeführte Korrekturdiagramm ist für einen Kobaltgehalt von 2 bis 5 μg in 25 ml Toluol in 5-cm-Küvetten gültig. Dieses Verfahren ist für Serienanalysen bestimmt, deren Kobaltresultate keine großen Verschiedenheiten zeigen. Bei hohen Kobaltgehalten ist die Störung durch Platin schon so gering, daß auf eine Korrektur verzichtet werden kann. Bei Einzelproben, bei denen es auf hohe Genauigkeit ankommt, ist jedoch unbedingt eine Trennung anzuraten, da in solchen Fällen der erhöhte Zeit- und Arbeitsaufwand nicht ins Gewicht fällt. Es soll noch festgestellt werden, daß die Darstellung der Kurven als typische Farbkurven nur für qualitative Zwecke geeignet ist. Die Längenverhältnisse sind gegenüber den wirklichen Verhältnissen stark übertrieben dargestellt.

Tabelle 1

μg Kobalt	μg Platin	E_{365}	E_{420} gemessen	E_{420} berechnet	$\Delta E_{365} = x$ $E_{Co+Pt} - E_{Co}$	$\Delta E_{420} = d$ $E_{gem.} - E_{ber.}$
5	—	0,600	0,240	0,240	0,001	0,000
5	100	0,630	0,265	0,252	0,030	0,013
5	200	0,670	0,295	0,268	0,070	0,027
5	400	0,710	0,330	0,284	0,110	0,046
5	600	0,750	0,360	0,300	0,150	0,060
5	800	0,780	0,385	0,312	0,180	0,073
5	1000	0,800	0,400	0,320	0,200	0,080
5	1200	0,840	0,430	0,336	0,240	0,094
5	1600	0,900	0,470	0,360	0,300	0,110
5	2000	0,960	0,505	0,384	0,360	0,121

Versuchsergebnisse

Die umseitige Tabelle 2 zeigt den Vergleich der erhaltenen Werte nach den verschiedenen Verfahren. Der Deutlichkeit halber sind nicht nur die Mengen Kobalt angegeben, sondern auch die gemessenen Extinktionen und der Gesamtkobaltgehalt.

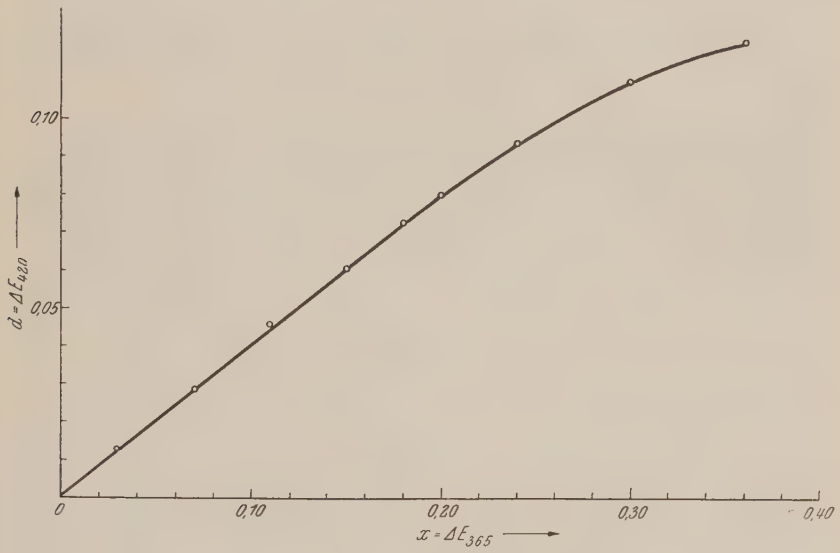


Abb. 3

Die Übersicht bringt eine Zusammenstellung der Ergebnisse typischer Muster, deren Untersuchung die Landwirtschaft interessiert. Obwohl es in der Praxis angezeigt ist, Materialien mit hohem Kobaltgehalt, wie Hochofenschlacke, Mischfutter und Mischdünger, in kleineren Küvetten oder mit Testen höheren Kobaltgehaltes zu messen, wurden dennoch zum Zwecke des Vergleiches diese Proben so weit verdünnt, daß ihre Meßdaten in die der übrigen Muster passen. Die Zusammenstellung soll zeigen, nach welchen Gesichtspunkten die Auswahl unter den vorgeschlagenen Methoden zu treffen ist, damit ein vorliegendes Material mit kleinstem Fehler und geringstem Arbeitsaufwand auf seinen Kobaltgehalt untersucht werden kann.

Wenn man die Werte nach der Trennungsmethode „c" als die genauesten ansieht, zeigen die Werte der anderen Kolonnen einerseits, wie hoch die Fehler bei direkter Messung werden können, anderseits bei welchen Mustern solche auftreten. Die hohen Fehler bei den Mustern Luzerneheu und Palmkernschrot sind durch große Platinmengen, die aus der Vorbehandlung stammen, verursacht. Ein Zusammenhang zwischen

Tabelle 2

Art des Musters	Direkt		Korrigiert		Trennung a		Trennung c		Gesamt-Kobaltgehalt µg/100 g
	E	µg Co	*E*	µg Co	*E*	µg Co	*E*	µg Co	
Hochofenschlacke (8% Mn) .	0,235	1,94	0,235	1,94	0,235	1,94	0,235	1,94	485,0
Luzerneheu	0,550	4,62	0,420	3,50	0,405	3,38	0,390	3,25	16,2
Knochenschrot (40% P_2O_5)	0,420	3,50	0,420	3,50	0,235	1,94	0,390	3,25	16,2
Futterkalk .	0,310	2,60	0,310	2,60	0,300	2,50	0,280	2,32	23,2
Heringmehl	0,195	1,60	0,175	1,42	0,165	1,34	0,150	1,22	6,1
Mischfutter	0,510	4,26	0,490	4,10	0,480	4,00	0,460	3,84	76,8
Mischdünger (12% P_2O_5)	0,580	4,86	0,560	4,70	0,490	4,10	0,560	4,70	940,0
Palmkernschrot	0,490	4,10	0,280	2,32	0,280	2,32	0,280	2,32	11,6
Lebermehl .	0,270	2,22	0,250	2,05	0,250	2,05	0,240	2,00	10,0

Alle Messungen beziehen sich auf das Maximum bei 365 nm, 5 cm Schichtdicke und 25 ml Volumen.

der Art des Musters und der Störung ist also nicht zu finden. Die Korrektion nach dem Näherungsverfahren und die Methode nach Trennung „a" haben gute Ergebnisse gebracht. Wie schon erwähnt, bringt die Trennungsmethode „a" bei Materialien mit hohen Phosphorgehalten keine brauchbaren Resultate. Hier besteht zwischen der Art der Probe und einem negativen Ergebnis ein Zusammenhang. Bei solchen Materialien ist die Näherungsmethode oder die Trennung „c" mit Erfolg anzuwenden.

In der Praxis wird man also bei Serienanalysen gleichartiger Proben, wenn nicht hohe Phosphorgehalte vorliegen, entweder nach dem Näherungsverfahren arbeiten oder nach der Trennungsmethode „a" mit Dowex. Falls Muster mit hohem Phosphorgehalt zu bearbeiten sind, wird die Methode nach dem Näherungsverfahren oder die Trennung „c" anzuwenden sein. Bei Mustern unbekannter Zusammensetzung oder verschiedenartiger Natur ist dem Näherungsverfahren oder der Trennung nach „c" der Vorzug zu geben.

Abschließend will ich der interessierten und nimmermüden Hilfe meiner Mitarbeiterin, Frau *Wilhelmine Pilarz*, dankbar gedenken.

Zusammenfassung

Die in der Literatur mitgeteilten Verfahren zur photometrischen Bestimmung des Kobalts mit β-Nitroso-α-Naphthol wurden auf ihre

Eignung für die Analyse von Mustern, die in der Landwirtschaft interessieren, einer Prüfung unterzogen. Dabei wurde gefunden, daß Störungen durch Platin, das aus den verwendeten Platingeräten stammt, sowie durch Mangan auftreten. Die Störung durch Mangan kann durch den Zusatz von Wasserstoffperoxyd eliminiert werden. Für die Ausschaltung des Einflusses durch Platin werden drei verschiedene Trennungsverfahren angegeben sowie ein photometrisches Näherungsverfahren für die Zwecke der Reihenanalyse.

Summary

The procedures given in the literature for the photometric determination of cobalt with β-nitroso-α-naphthol were tested with regard to their suitability in the analysis of samples of interest to agriculturists. It was found that the platinum, arising from the platinum vessels employed, and also manganese interfere. The interference due to manganese can be eliminated by addition of hydrogen peroxide. Three different separating procedures are given to remove the effect of the platinum, as well as a photometric approximation procedure for the purposes of series analyses.

Résumé

Les techniques de dosage photométriques du cobalt à l'aide du β-nitroso α-naphtol, décrites dans la littérature ont été contrôlées quant à leur possibilité d'emploi dans l'analyse de modèles intéressant l'agriculture. Lors de cette étude il a été établi que la présence du platine provenant de l'emploi d'ustensiles de platine et celle du manganèse, provoquaient des perturbations. Les perturbations dues au manganèse peuvent être éliminées par l'addition d'eau oxygénée. Pour supprimer l'influence du platine les auteurs décrivent trois techniques de séparation et une technique photométrique d'approximation pour l'analyse de série.

Literatur

[1] *H. Baron*, Z. analyt. Chem. **140**, 173 (1953).
[2] *H. Baron*, Landw. Forschung **6**, 13 (1954).
[3] *H. Baron*, Landw. Forschung **7**, 82 (1955).
[4] *A. Claassen* und *A. Daamen*, Analyt. Chim. Acta **12**, 547 (1955).
[5] *M. Pontet*, Chim. analytique **37**, 372 (1955).
[6] *F. Jungblut*, Chim. analytique **38**, 49 (1956).
[7] *K. Scharrer* und *N. Taubel*, Landw. Forschung **7**, 105 (1954/55).

Aus den Forschungslaboratorien der Fa. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof

Gaschromatographische Mikrobestimmung von Formyl- und Acetylgruppen, insbesondere in Digitalisglykosiden

Von

H. Spingler und F. Markert

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Juli 1958)

Die Bestimmung von Acylgruppen in Digitalisglykosiden scheiterte häufig an der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge. Nach den herkömmlichen Verfahren sind bei einem Gehalt von 4 bis 10% Acetyl etwa 10 bis 20 mg Substanz erforderlich. Mit Hilfe der Gaschromatographie gelingt es nun, unter Beibehaltung der Genauigkeit und mit geringerem Zeitaufwand mit etwa $^1/_{10}$ dieser Menge auszukommen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedenartiger Acylgruppen (Formyl, Acetyl usw.) im gleichen Molekül gelingt außerdem die getrennte Bestimmung beider Gruppen mit derselben geringen Einwaage in einem Arbeitsgang. Gleichzeitig ist damit die einwandfreie Identifizierung der Acylgruppen verknüpft. Für den rein qualitativen Nachweis genügen dabei noch geringere Substanzmengen.

Bei der Ausarbeitung der Methode gingen wir zunächst von der bei uns geübten Wiesenbergerschen Umesterungsmethode zur Mikroacetylbestimmung[1] aus. Dabei wird bekanntlich nach Umesterung in Methanol oder Äthanol in Gegenwart von p-Toluolsulfosäure der gebildete Ester abdestilliert, verseift und titriert. Durch die notwendige mehrfache Destillation erhält man jedoch eine so hohe Verdünnung des Esters, daß die quantitative Auswertung des Gaschromatogramms des Destillates unmöglich wird. Wir destillieren daher in einer geeigneten Apparatur nur einen Teil der Umesterungslösung ab. Die Destillation läßt sich dabei so führen, daß praktisch immer derselbe Bruchteil des gesamten gebildeten Esters im Destillat vorhanden ist.

In weiteren Versuchen, die Methode zu verbessern und zu vereinfachen, versuchten wir nun, auf die Destillation ganz zu verzichten und die

Umesterungslösung direkt in den Gaschromatographen einzuspritzen. Um die Verunreinigung der Gaschromatographiesäule und des Einspritzblocks möglichst gering zu halten, ersetzten wir die p-Toluolsulfosäure durch die flüchtige methanolische Salzsäure, die im Chromatogramm einfach von dem gebildeten Ester getrennt werden kann. Die Umesterung führten wir in einem zugeschmolzenen Röhrchen durch. Der bei dieser Methode nach Verdampfen im Einspritzblock zurückbleibende feste Rückstand stört die Bestimmung nicht. Man erhält vollständige Umesterung und im Gaschromatogramm die gesamte in der eingespritzten Lösung enthaltene Estermenge. Letztere Methode wird von uns als „Druckumesterung" bezeichnet.

Wir beschreiben im folgenden die praktische Durchführung und die Ergebnisse beider Methoden, obwohl wir selbst nur noch die wesentlich einfachere Druckumesterung benützen. In gewissen Fällen wird vielleicht die mit der Druckumesterung verbundene Verunreinigung des Gaschromatographen nicht gerne in Kauf genommen.

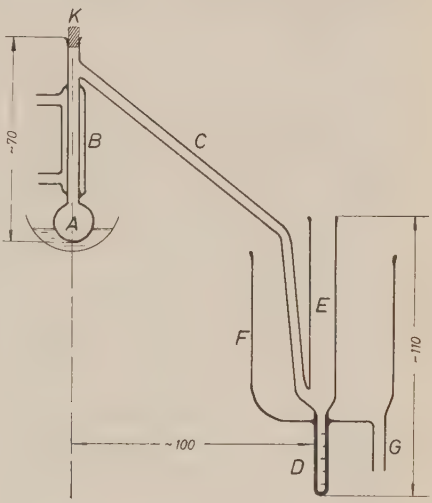


Abb. 1. (Maße in mm)

Methoden

1. Destillationsmethode

Zur Umesterung und Destillation wird eine aus einem Stück gefertigte Apparatur benutzt (s. Abb. 1), bestehend aus dem Kölbchen *A* (etwa 1 bis 1,2 ml Inhalt), dem Kühler *B* (etwa 4 cm lang), dem Ableitungsrohr *C*, dem graduierten Röhrchen *D* (etwa 150 μl) mit dem erweiterten Oberteil *E*, der bei Entnahme des Destillats die Injektionsspritze aufnimmt, und dem Kühlbecher *F* mit dem Abflußrohr *G*. *K* ist ein Gummistopfen, *H* das Heizbad (Abdampfschälchen mit konz. Phosphorsäure).

Durchführung: Mittels des Mikrowägeröhrchens werden in das Kölbchen *A* nacheinander etwa 0,005 bis 0,02 mg-Äquivalente der Substanz und 18 bis 20 mg p-Toluolsulfosäure eingewogen. Zur Erleichterung des Siedens fügt man ein Platintetraederchen hinzu. Nun wird die Rückflußkühlung eingestellt und der Kühlbecher mit Schmelzwasser eines größeren Vorrats Eis-Kochsalz-Mischung beschickt. Aus einer Mikropipette oder Injektionsspritze werden 300 μl Methanol zur Substanz gegeben und nach Aufsetzen des Gummistopfens angeheizt. Man hält die Temperatur im Heizbad 30 Minuten auf 70 bis 80° C, wobei man die

Zeit von 65° an rechnet. Nach 30 Minuten wird das Kühlwasser abgestellt und das restliche Wasser aus dem Kühler ausgeblasen. Von nun an darf die Temperatur im Kühlbecher — 10° nicht überschreiten, was durch öfteres Wechseln des Schmelzwassers erreicht wird. Innerhalb 3 bis 10 Minuten gehen 100 bis 120 μl Destillat in die Vorlage über; das Heizbad wird entfernt und nach 5 Minuten das Volumen des Destillats (mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 2 μl) abgelesen. Dann werden mittels der Injektionsspritze 20 μl (Genauigkeit ohne Bedeutung, s. unter „Auswertung") entnommen und in die Kolonne des Gaschromatographen eingespritzt.

Gaschromatograph: Für unsere Versuche verwendeten wir das „Fraktometer 154 B" der Firma Bodenseewerk Perkin-Elmer u. Co., GmbH. Parameter: Trägergas: Helium, etwa 1,0 atü; Durchflußmenge 23 ml/min, Detektorspannung 6 V; Säule K, 2 m; Temperatur 65°; Empfindlichkeit: $^1/_2$ der maximalen Empfindlichkeit. Die Methanolkurve wird mit $^1/_{128}$ der maximalen Empfindlichkeit aufgenommen, damit ihre Fläche ausgemessen werden kann.

Auswertung: Die Kurvenflächen werden durch Multiplikation der Bandbreite auf halber Höhe mit der Ausschlaghöhe berechnet. Der Acylgehalt der Substanz ergibt sich dann zu

$$\% \text{ Acyl} = F \cdot \frac{\text{Esterfläche} \cdot \text{Destillatvolumen}}{\text{Methanolfläche} \cdot \text{Einwaage}}.$$

Das Verhältnis der Fläche der Esterbande (F_E) zur Fläche der Methanolbande (ohne Berücksichtigung des Empfindlichkeitsfaktors) (F_M) ist ein Maß für die Esterkonzentration (c_E) im Destillat.

Es ist

$$c_E = K_1 \frac{F_E}{F_E + F_M} \approx K_1 \cdot \frac{F_E}{F_M} \quad (\text{da } F_E \ll F_M),$$

wobei K_1 ein mit Esterlösungen bekannten Gehalts bestimmbarer Umrechnungsfaktor ist. Durch Multiplikation mit dem Destillatvolumen V_D erhält man die Estermenge G_E im Destillat.

Es ist

$$G_E = c_E \cdot V_D = V_D \cdot K_1 \cdot \frac{F_E}{F_M}.$$

Da nur ein bestimmter Bruchteil α überdestilliert wird, ist die gesamte, durch Umesterung entstandene Estermenge

$$M_E = \frac{1}{\alpha} \cdot V_D \cdot K_1 \cdot \frac{F_E}{F_M}.$$

Der Acylgehalt ergibt sich daraus zu

$$\% \text{ Acyl} = K_2 \cdot \frac{M_E}{\text{Einwaage}},$$

$$= K_2 \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot V_D \cdot K_1 \cdot \frac{F_E}{F_M} \cdot \frac{1}{\text{Einwaage}}.$$

Durch Zusammenziehen der Konstanten zu einem einzigen Umrechnungsfaktor erhält man:

$$\% \text{ Acyl} = K_1 \cdot K_2 \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot V_D \cdot \frac{F_E}{F_M} \cdot \frac{1}{\text{Einwaage}} = F \cdot V_D \cdot \frac{F_E}{F_M} \cdot \frac{1}{\text{Einwaage}}.$$

Den Faktor F ermittelt man am besten mittels geeigneter Testsubstanzen. Die Konstanz dieses Faktors ist im wesentlichen von der Konstanz des überdestillierten Bruchteils an Ester (etwa 80%) abhängig. Als Testsubstanz benützten wir für die Formylbestimmung Natriumformiat und Gitaloxin (= Formylgitoxin)[2], für die Acetylbestimmung Aspirin. In Tabelle 1 sind einige Anwendungsbeispiele für diese Bestimmungsmethode aufgeführt.

Tabelle 1

Nr.	Substanz	Einwaage mg	% Acetyl			% Formyl		
			ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
1	Gitaloxin[2]	4,475	—	—	—	3,58	3,66	+ 0,08
2	M = 809	4,530	—	—	—	—	3,69	+ 0,11
3		4,750	—	—	—		3,54	— 0,04
4	Gluco-Verodoxin[3]	9,050	—	—	—	3,91	3,87	— 0,04
5	M = 741	7,185	—	—	—		4,02	+ 0,11
6	Acetyl-Gitoxin	4,960	5,22	5,04	— 0,18	—	—	—
7	M = 823	5,470		4,86	— 0,36	—	—	—
8	Acetyl-Gitaloxin[4]	5,180	5,06	5,54	+ 0,48	3,41	3,57	+ 0,16
9	M = 851	4,915		4,95	— 0,11		3,58	+ 0,17
10	Aspirin	2,371	23,85	23,95	+ 0,10	—	—	—
11	M = 180	1,840		23,70	— 0,15	—	—	—
12		1,605		23,35	— 0,50	-	—	—

Nach diesem Verfahren können auch Formyl- und Acetylgruppen nebeneinander bestimmt werden (Beispiel Nr. 8 und 9). Mit N-Acetylverbindungen wurden bisher keine Versuche angestellt.

Die Methode liefert bei sorgfältiger Durchführung Ergebnisse mit maximalen Abweichungen von ± 5% rel. bei der Formylbestimmung. Bei der Acetylbestimmung ergeben sich größere Streuungen (bis 10% rel.). Eine geringfügige Verbesserung ließ sich dadurch erzielen, daß wir bei Verbindungen, die nur Acetyl enthielten, statt Methanol eine etwa 0,2-vol.-%ige Lösung von Ameisensäuremethylester in Methanol zusetzten (Beispiele Nr. 10, 11, 12). Wie oben erwähnt, sind die Streuungen der Ergebnisse im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß der überdestillierte Esteranteil gewissen Schwankungen unterworfen ist. Die Ausschaltung dieses Fehlers gelang mit der im folgenden beschriebenen Methode.

2. Druckumesterung

Durchführung: Etwa 0,005 bis 0,01 mg-Äquivalente der Substanz werden in ein starkwandiges Röhrchen von etwa 7 × 80 mm (Außenmaße) eingewogen. Nach Ausziehen des Oberteils zu einer Kapillare von 3 bis 4 cm Länge und etwa 0,5 bis 1 mm lichte Weite werden mittels der Injektionsspritze etwa 100 μl methanolischer HCl (0,5- bis 2-n) eingebracht und wieder gewogen. Dann wird zugeschmolzen und für 30 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt, anschließend kurz in Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt. Nach Anritzen wird die Spitze der Kapillare abgebrochen und mit der Injektionsspritze die Flüssigkeit aufgenommen (bei waagrechter Haltung fließt die Lösung infolge der Handwärme nach und nach in die Kapillare, wo man sie direkt in die Nadel einzieht). 20 μl (Genauigkeit ohne Bedeutung) werden dem Gaschromatographen injiziert. Die gaschromatographischen Parameter sind die gleichen wie oben angegeben, die Auswertung des Chromatogramms erfolgt analog.

Es ist

$$\% \text{ Acyl} = F \cdot \frac{\text{Esterfläche} \cdot \text{Einwaage Lösungsmittel (methanol. HCl)}}{\text{Methanolfläche} \cdot \text{Einwaage Substanz}}.$$

Der Faktor F wird wieder mit Hilfe von Testsubstanzen (Aspirin, Gitaloxin) ermittelt. Da die Umesterung, wie wir festgestellt haben, unter den gegebenen Verhältnissen vollständig ist, hängt die Genauigkeit der Bestimmung jetzt im wesentlichen von der Genauigkeit des gaschromatographischen Teils der Analyse ab.

In Tabelle 2 sind als Beispiele einige Acetyl- und Formylbestimmungen aufgeführt.

Die Methode liefert gute Ergebnisse, die Abweichungen betragen maximal 4% rel., N-Acetylverbindungen werden glatt umgesetzt, die Umesterung erfordert kein längeres Erhitzen. Die Methode zeichnet sich durch Einfachheit und Unempfindlichkeit aus. Die methanolische HCl muß allerdings rein sein; nach etwa 14 Tagen hat sich darin so viel CH_3Cl gebildet (neben anderen, gaschromatographisch nachweisbaren Umsetzungsprodukten), daß es zu stören beginnt. Der Gehalt an HCl ist innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß auf die Ergebnisse; 0,2-normal scheint die untere Grenze zu sein. Da der Umrechnungsfaktor etwas von der HCl-Konzentration abhängig ist, muß er jeweils mit frisch bereiteter HCl-Lösung neu ermittelt werden. Für die N-Acetylbestimmung empfiehlt es sich, die HCl-Konzentration nicht unter 1-normal zu wählen.

Bei Anwendung dieses Verfahrens auf die Formylgruppenbestimmung ist zu berücksichtigen, daß bei längerem Stehen der methanolischen HCl Ameisensäuremethylester auftritt, so daß eine 10 Tage alte Lösung für die Formylbestimmung nicht mehr brauchbar ist.

Die geringe Verschmutzung des Gaschromatographen durch die gelöste Substanz stört die Bestimmung nicht; sie macht sich nach etwa 10 bis 15 Analysen mit einem Schwanz der Methanolkurve bemerkbar; die Kurve liefert dann bei der üblichen Auswertung nicht mehr den richtigen Flächenwert. Man hilft dem ab, indem man die Säule auskocht, das heißt für etwa 20 bis 30 Minuten auf 130 bis 160° erhitzt.

Tabelle 2

Substanz	Einwaage mg	% Acetyl			% Formyl		
		ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
Aspirin	1,230	23,85	24,20	+ 0,35			
	0,825		23,95	+ 0,10			
	0,935		23,65	— 0,20			
	0,695		23,75	— 0,10			
	1,035		24,00	+ 0,15			
Acetanilid	1,070	31,80	32,20	+ 0,40			
	0,820		30,95	— 0,85			
	0,820		31,75	— 0,05			
	0,445		32,10	+ 0,30			
Penta-Acetylglucose	0,305	55,10	54,15	— 0,95			
	0,655		55,15	+ 0,05			
	0,375		55,25	+ 0,15			
Acetyl-Gitoxin	4,890	5,22	5,12	— 0,10			
Di-Acetyl-Gitoxin	3,200	9,94	9,56	— 0,38			
Tri-Acetyl-Gitoxin	2,220	14,23	13,85	— 0,38			
Na-formiat	0,385				42,65	43,10	+ 0,45
	0,345					42,05	— 0,60
	0,310					42,00	— 0,65
	0,405					42,50	— 0,15
Gitaloxin[2]	3,185				3,58	3,55	— 0,03
	3,995					3,70	+ 0,12
Lanadoxin[5]	3,025				5,29	5,19	— 0,10
	1,405					5,44	+ 0,15

Zusammenfassung

Es werden Methoden zur gaschromatographischen Formyl- und Acetylbestimmung beschrieben. Diese Methoden benötigen weniger Substanz und geringeren Zeitaufwand als die herkömmlichen Mikroverfahren. Insbesondere ist die gleichzeitige Identifizierung und Bestimmung von Formyl- und Acetylgruppen mit *einer* Einwaage möglich.

Summary

A description is given for the gas chromatographic formyl- and acetyl determination. These methods require less substance and less time than the conventional micro procedure. In particular, it is possible to use a single sample for the simultaneous identification and determination of formyl and acetyl groups.

Résumé

Description de méthodes de détermination des groupements formyle et acétyle par chromatographie en phase gazeuse. Ces méthodes nécessitent des quantités moindres et sont plus rapides que les techniques microanalytiques usuelles. En particulier l'identification et la détermination simultanée des groupements formyle et acétyle peut se faire sur une seule prise d'essai.

Literatur

[1] *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **30**, 241 (1942).
[2] *E. Haack, F. Kaiser* und *H. Spingler*, Naturwiss. **42**, 441 (1955).
[3] *E. Haack, M. Gube, F. Kaiser* und *H. Spingler*, Naturwiss. **45**, 338 (1958).
[4] *E. Haack, M. Gube, F. Kaiser* und *H. Spingler*, Naturwiss. **45**, 315 (1958).
[5] *E. Haack, M. Gube, F. Kaiser* und *H. Spingler*, Naturwiss. **45**, 388 (1958).

Contribution from the Department of Chemistry, Brooklyn College of New York City, Brooklyn 10, N. Y., USA

Titanous Chloride as a Reagent for Quantitative Organic Microanalysis

I. Microdetermination of Nitro and Nitroso Groups

By

T. S. Ma and James V. Earley*

With 3 Figures

(Received May 1, 1958)

Reduction with titanous chloride is widely used in quantitative organic analysis. The chief advantages of this reagent are its selective reduction of functional groups containing nitrogen in the presence of other reducible groups, and its strong reducing power especially when used with a basic buffer solution. It has been generally used in the determination of azo dyes and nitro compounds. In 1903, *Knecht*[1] reported the first procedure for determining nitro compounds using titanous chloride. His method consisted of adding an excess of 100 to 200% of titanous chloride to the aqueous solution of the nitro compound and boiling five minutes while passing a stream of carbon dioxide through the solution. The excess reagent was then treated with a standard solution of ferric-ammonium sulfate using ammonium thiocyanate or methylene blue for indicator. Using nitrobenzene as an example, the reaction is:

$$C_6H_5NO_2 + 6\ TiCl_3 + 6\ HCl \rightarrow C_6H_5NH_2 + 6\ TiCl_4 + 2\ H_2O.$$

Other functional groups were determined with slight modifications of the general procedure. *Knecht* and *Hibbert* determined azo compounds[2] and phenylhydrazine by an indirect procedure[3]. *Knecht* and *Thompson*[4] found that benzenediazonium hydrochloride could be reduced with titanous chloride, but they reported that the excess reagent had to be

* This paper is abstracted from part of the Master's Thesis of *J. V. Earley*; present address, Roux Laboratories, New York 35, N. Y.

back-titrated with a milder oxidizing agent than ferric alum since the products of the reduction could be re-oxidized. Acid green and crystal scarlet solutions were found more suitable.

Rathsburg[5] determined hexanitro and other nitro compounds with Knecht's procedure by using boiling concentrated hydrochloric acid as the solvent. *Florentin* and *Vandenberghe*[6] compared reduction by titanous chloride with that by stannous chloride. In 1920 *Callan*, *Henderson* and *Strafford*[7] made a comparative study of several methods using titanous chloride, titanous sulfate, stannous chloride, as well as determination of the amine after reduction with zinc dust. After finding the principal sources of error, *Callan* and *Henderson*[8] developed another procedure which used alcohol for solvent and a reflux condenser, and applied a correction for the blank.

English[9] found that dinitro compounds gave high results, whereas low results were obtained for most mononitro compounds. The presence of substituents (except chlorine) in the nucleus facilitated the reduction, and their orientation had no appreciable influence on the rate. *Shaefer* and *Becker*[10] determined the nitro and diazo groups simultaneously, and *Newton*, *Stubbs*, and *Hinshelwood*[11] studied the kinetics of the reduction of the nitro group with titanous chloride. *Kolthoff* and *Robinson*[12] found that reduction was complete in a few minutes without heating the solution, if a buffer such as sodium citrate was added. The behavior of nitro guanidine has been repeatedly investigated[13–15], and energetic reduction has been found necessary.

Procedures similar to those used for nitro compounds have been developed for nitroso compounds[5,16] Direct titration of *p*-nitroso-dimethylaniline at elevated temperature was described by *Knecht* and *Hibbert*[17], and by *Dachselt*[18] who used Rochelle salt as a buffer. Nitroso compounds require four equivalents of titanous chloride as can be seen when using nitrosobenzene as an example.

$$C_6H_5NO + 4\ TiCl_3 + 4\ HCl \rightarrow C_6H_5NH_2 + 4\ TiCl_4 + H_2O.$$

Azo compounds are frequently determined by direct titration with titanous chloride in presence of a buffer[19,20].

A micromethod for determining nitro groups was reported by *Maruyama*[21] who used acetic acid for solvent. Although a sodium citrate buffer was added, it became necessary to work at 50 to 60° C to get complete reduction with titanous chloride.

The principal disadvantage of titanous chloride is its rapid oxidation by air, which makes it necessary to keep the solution under an inert atmosphere. Daily standardization of the reagent is generally required even with this precaution. In order to overcome this handicap, we have developed a method for stabilizing the solution for about three weeks.

It was furthermore recognized that removal of all traces of oxygen from the reaction flask is very important, since the reduction is carried out at elevated temperatures or in a buffered solution. Suitable apparatus is described.

Development of the New Procedure

Solutions of 0.03 to 0.04 *N* titanous chloride were found to change titer quite rapidly. To combat this phenomenon, the solution was protected from light by covering the container with aluminum foil, and from oxygen by bubbling the nitrogen through a solution of chromous chloride. In order to test the effect of hydrochloric acid on the stability of the reagent, five solutions were prepared containing 0, 25, 50, 75 and 100 ml of 12 *M* hydrochloric acid per liter. After one week, the solutions which were kept in 50-ml weighing bottles were titrated with a solution of ferric alum. It was found that the solutions which contained less than 50 ml of hydrochloric acid per liter were almost completely oxidized and hydrolyzed, while those with 75 and 100 ml of acid contained 44% and 54%, respectively, of the original titanous chloride. It was proposed to add 100 ml of 12 *M* hydrochloric acid per liter of solution, but as can be seen from Fig. 1, the normality continued to change rapidly. It was then decided to place 200 g of amalgamated zinc into the storage bulb. This gave satisfactory results. The titer of the solution rose slightly during the first week and then remained constant from there to the fourth week, when a rapid decrease in normality took place. Amalgamated zinc was prevented from falling into the outlet tube leading to the buret by inserting into this tube a small plug of glass wool.

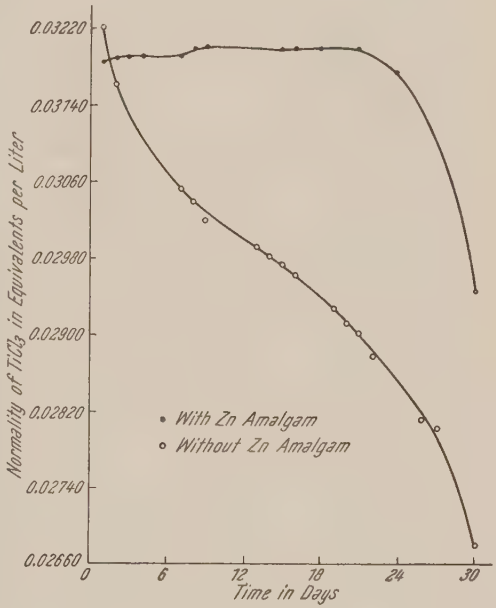


Fig. 1. Stability of $TiCl_3$ solution

A Machlett buret, Fig. 2, was chosen for storing and dispensing the solution since it eliminates the many connections that would be necessary between a storage container and the buret. These connections make

the apparatus less maneuverable and become a source of error when leaks develop which change the normality at various places. Ground glass joints are used wherever possible since they provide an air-tight fit and do not react with titanous chloride as rubber would.

Most procedures for reducing nitro and nitroso compounds involve reduction by heating in a strongly acidic solution. *Kolthoff*[12] stated that complete reduction could be attained at room temperature in a few minutes by using a buffer such as sodium citrate. We have tried sodium citrate, but found sodium acetate preferable because of the higher pH and a lower blank obtained with it. We have also found that replacing the buffer by concentrated hydrochloric acid renders the nitro group resistant to reduction, whereas the nitroso group is still quantitatively reduced by titanous chloride. Thus a new micromethod for the determination of nitroso compounds in the presence of nitro compounds could be developed.

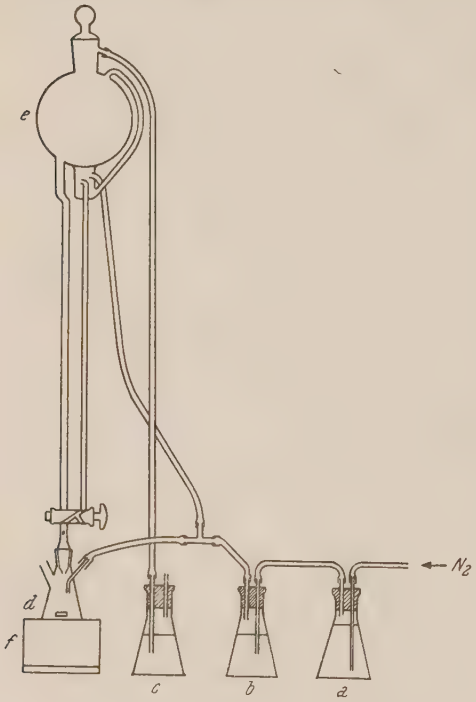


Fig. 2. Apparatus for $TiCl_3$ Microtitration

Apparatus

Modified Machlett Microburet. A 10-ml microburet with a 1-liter reservoir is used for storing the titanous chloride solution. The buret which is graduated in 0.05-ml intervals is modified by replacing the tip with a ground glass joint having a drip tip of 20-mm length (Fig. 3). Aluminum foil is used to cover the storage bulb to protect the solution from light.

Reaction Flask. A 50-ml Erlenmeyer flask having a ground glass joint is provided with two side arms, each 25 mm in length (Fig. 3). One side arm has an inner diameter of 9 mm and an outer diameter of 11 mm. Into this side arm is inserted a glass tube of 4-mm inside diameter, which is bent so that its tip of 1-mm inside diameter remains 30 mm above the bottom of the flask. The other side arm, which serves as outlet for the stream of nitrogen and for adding the reagents, has an inner diameter of 11 mm and 14-mm outer diameter. Two springs are

used to secure the reaction flask to the buret. A stirring bar of 15-mm length is placed into the reaction flask.

Nitrogen Train. The purification train, Fig. 2, consists of two 125-ml Erlenmeyer flasks connected with rubber tubing to a nitrogen tank. Flask *a* contains 1 *N* chromous chloride solution kept over amalgamated zinc; flask *b* contains distilled water. Each flask carries a 2-hole rubber stopper with glass tubing. The tube leading into the chromous chloride solution is drawn out to a fine capillary tip. Erlenmeyer flask *c* contains water and is connected with rubber tubing to the side arm of reservoir *e*.

Microburet. A 5-ml buret is used for dispensing the ferric alum solution and is graduated in 0.02 ml. The buret tip is inserted into a cork which permits an air-tight connection with the reaction flask.

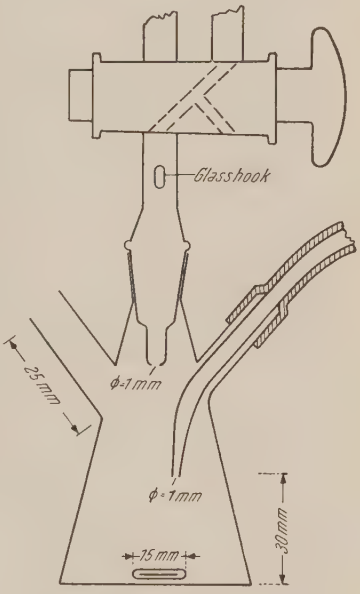


Fig. 3. The Reaction Flask

Reagents

Titanous Chloride Standard Solution, 0.04 N. One liter of distilled water is boiled for 15 minutes in an Erlenmeyer flask and then cooled to room temperature while a slow stream of nitrogen (5 ml per minute) is passed through it. About 20 ml 20% titanous chloride (15 ml for a 0.03 *N* solution) are added to 100 ml of concentrated hydrochloric acid. This solution is diluted with 880 ml of the boiled water and poured through a funnel containing glass wool into reservoir *e* of the Machlett microburet. 200 g of zinc amalgam are then added. To remove any residual oxygen, it is allowed to stand overnight before standardization.

Ferric Alum Solution. A 0.035 *N* solution of ferric-ammonium sulfate decahydrate is prepared by dissolving 67.5 g of the reagent (48.2 g for 0.025 *N* solution) in 700 ml of distilled water. To this is added 200 ml of 6 *M* sulfuric acid, and the solution is then diluted to 4 liters and stored in a 5-liter bottle.

Standard Potassium Dichromate Solution. Reagent grade potassium dichromate is recrystallized from water and dried for 6 hours at 150° C. A 0.06 *N* solution is prepared by dissolving 1.471 g of potassium dichromate (0.8582 g for 0.035 *N* solution) with distilled water to give 500.0 ml solution.

Amalgamated Zinc. About 100 g of mossy zinc are treated with a solution of 10 g mercuric chloride in 5 ml of 12 *M* hydrochloric acid and 150 ml of water. After 5 minutes, the solution is poured off, and the amalgam is washed several times with water.

Chromous Chloride. A 1 *N* solution is prepared by dissolving 26.7 g of chromous chloride hexahydrate in 80 ml of water and 20 ml of 12 *M* hydrochloric acid. It is then poured into the 125-ml Erlenmeyer flask *a*, which is attached to the nitrogen train, and allowed to stand overnight.

Diphenylamine Indicator Solution. A 0.5% solution is prepared by dissolving 0.5 g of diphenylamine in 100 ml conc. sulfuric acid.

2.5 M Sodium Acetate and 2.5 M Ammonium Thiocyanate are obtained by dissolving 100 g of the anhydrous solute to 500 ml solution and filtering.

1.8 M Sulfuric Acid. 50 ml of 18 *M* acid are diluted to 500 ml.

Procedure

Standardization of the Titanous Chloride Solution. Introduce into the reaction flask 10 ml of 1.8 *M* sulfuric acid and 4.9 ml 0.06 *N* potassium dichromate. Attach the flask to the Machlett microburet and connect Erlenmeyer flask *b* to one of the side arms. Pass nitrogen for five minutes through the apparatus at a rate of 15 bubbles per ten seconds (20 ml per minute) while the solution is stirred continuously with a magnetic stirrer. Add 0.04 *N* titanous chloride until the pale yellow color of the solution almost disappears and then two drops (0.03 ml) of diphenylamine indicator. Continue the titration until the deep purple changes to a very pale grayish blue lasting at least one minute. The 0.03 *N* solution of titanous chloride is standardized against the 0.035 *N* potassium dichromate using the same procedure.

Standardization of Ferric Alum Solution. Flush the reaction flask which is attached to the Machlett microburet for 5 minutes with nitrogen at the rate of 20 ml per minute and add 3.5 to 4.0 ml standard titanous chloride. Treat the contents with 4 ml 12 *M* hydrochloric acid. Disconnect from the buret and attach the flask to the 5-ml microburet containing the ferric alum solution. Titrate with ferric alum solution until the pale blue color almost disappears and then introduce 2 ml 2.5 *M* ammonium thiocyanate and continue the titration until a pink coloration, lasting at least one minute, is obtained.

Determination of Nitro Groups. Weigh 3 to 8 mg of solid nitro compound in a charging tube, or the same amount of liquid in a small glass tube which is drawn to a very fine capillary tip and has a small rubber bulb at the wide end. Introduce the sample into the reaction flask which contains 4 ml of 95% ethanol and stir until dissolution is complete. Attach the reaction flask to the Machlett microburet, add 7 ml of 2.5 *M*

sodium acetate, and flush the apparatus with nitrogen for five minutes at a rate of 20 ml per minute. Titrate with 0.04 *N* titanous chloride until the color changes to deep violet. Wait three minutes and then add 4 ml concentrated hydrochloric acid. Transfer the reaction flask to the 5-ml microburet, and titrate with 0.035 *N* ferric alum until the pale blue color of the titanous chloride almost disappears. Add 2 ml of 2.5 *M* ammonium thiocyanate and continue the titration until a pink coloration, lasting for one minute, is obtained. Perform a blank with the same procedure and quantities of reagents as used in the titration of the sample.

Determination of Nitroso Groups. Transfer 4 to 9 mg of the nitroso compound to the reaction flask and dissolve it in 5 to 10 ml distilled water or 95% ethanol. Add 5 ml of 2.5 *M* sodium acetate, attach the flask to the Machlett microburet, and flush with nitrogen for five minutes at the rate of 20 ml per minute. Add 0.03 *N* titanous chloride until the solution turns deep violet. Wait 3 minutes and then add 4 ml of 12 *M* hydrochloric acid. Attach the flask to the 5-ml microburet and titrate with 0.025 *N* ferric alum until the pale blue color almost disappears. Add 2 ml of 2.5 *M* ammonium thiocyanate and continue the titration until a pink coloration is obtained, which lasts at least one minute. *N*-nitroso compounds are treated with an excess of 50 to 150% of titanous chloride, and the reduction is allowed to proceed for 10 minutes before the hydrochloric acid is added. Blanks are performed with the same procedure and reagents as used in the determination.

Analysis of Mixtures. Mixtures were prepared by weighing separately 3 to 8 mg of a nitroso and of a nitro compound. The substances were placed into the reaction flask and dissolved in 5 to 10 ml distilled water or 95% ethanol. After adding 4 ml of 12 *M* hydrochloric acid, nitrogen was passed through the apparatus for 5 minutes, whereupon about 6 ml 0.03 *N* titanous chloride was added. After a wait of three minutes, the flask was attached to the 5-ml microburet, and the solution was titrated with 0.025 *N* ferric alum and 2 ml of 2.5 *M* ammonium thiocyanate for indicator. A blank was performed with the same procedure and reagents.

Results and Discussion

The results on the determination of nitro compounds are listed in Table I. They indicate that all aromatic nitro compounds that have been tried were reduced easily by this method to allow determination with a precision of about $\pm$ 0.3%. On the other hand, aliphatic nitro groups appear rather resistant to titanous chloride. Thus, three compounds which were not quantitatively reduced included two aliphatic nitro compounds and one compound containing the nitro group on a side chain. A blank of 0.15 ml titanous chloride was found with 7 ml

Table I. Determination of Nitro Compounds

Compound	Sample mg	$TiCl_3$ ml	100 N	NO_2 Group		Relative Error %
				Theory %	Found %	
2,4-Dinitrobenzene	3.090	5.711	3.872	54.74	54.87	+ 0.24
	3.569	6.598	3.872		54.89	+ 0.27
p-Nitrotoluene	6.790	7.704	3.863	33.55	33.61	+ 0.18
	7.121	8.082	3.863		33.61	+ 0.18
p-Nitrobenzaldehyde	6.472	6.710	3.840	30.44	30.53	+ 0.30
	6.582	6.740	3.840		30.47	+ 0.10
p-Nitroaniline	4.873	4.890	4.329	33.32	33.37	+ 0.15
	4.745	4.777	4.329		33.42	+ 0.30
2,4-Chlorodinitrobenzene	5.044	6.957	4.312	45.43	45.61	+ 0.39
	4.022	5.532	4.312		45.52	+ 0.20
p-Nitroaniline	5.620	5.839	4.305	33.32	33.26	— 0.18
	5.162	5.225	4.305		33.36	+ 0.12
2,4-Dinitrotoluene	4.406	6.837	4.256	50.52	50.64	+ 0.24
	4.382	6.808	4.256		50.69	+ 0.34
3,5-Dinitrobenzoic acid	5.788	8.016	4.090	43.38	43.44	+ 0.14
	4.574	6.337	4.090		43.47	+ 0.21
Nitrobenzene	4.827	5.760	4.090	37.37	37.43	+ 0.16
	5.769	6.857	4.090		37.28	— 0.24
Picric Acid	3.771	6.296	4.705	60.25	60.15	— 0.17
	3.962	6.596	4.705		60.06	— 0.30
m-Nitroacetophenone	6.932	5.390	4.682	27.86	27.91	+ 0.18
	7.810	6.053	4.682		27.83	— 0.11
p-Nitroanisole	7.529	6.355	4.656	30.05	30.15	+ 0.33
	6.657	5.630	4.656		30.19	+ 0.47
o-Nitroacetanilide	7.761	5.562	4.639	25.54	25.48	+ 0.25
	7.104	5.072	4.639		25.39	— 0.58
1-Nitronaphthalene	7.867	6.097	4.462	26.57	26.56	— 0.04
	7.858	6.084	4.462		26.50	— 0.27
p-Nitrophenylacetonitrile	7.731	6.380	4.656	28.38	28.24	— 0.49
	7.712	6.374	4.656		28.28	— 0.35
p-Nitrophenol	6.054	7.089	3.697	33.08	33.21	+ 0.39
	5.548	6.519	3.697		33.31	+ 0.69
Nitroethane	2.732	3.991	4.326	61.29	53.50	— 12.71
	4.051	5.441	4.326		44.56	— 27.30
2-Nitro-2-methyl-1-propanol	4.575	4.831	4.135	38.63	33.49	— 13.31
	3.901	4.159	4.135		33.81	— 12.48
Nitrostyrene	7.258	4.334	3.799	30.85	22.79	— 26.16
	7.519	4.557	3.799		23.39	— 24.18

of 2.5 *M* sodium acetate and 4 ml of 95% ethanol. The advantages of the buffer method are evident since (a) only a 15 to 30% excess of titanous chloride was required for complete reduction at room temperature, and (b) no chlorination took place even with such easily chlorinated compounds as α-nitronaphthalene and *p*-nitroanisole.

Table II gives the results obtained with nitroso compounds. In general, complete reduction was obtained within three minutes. Cupferron could not be determined since reduction did not stop when the nitroso group had been reduced, but continued by splitting the *N*-*N* bond. This splitting of the nitrogen bonds could not be made quantitative. The other two *N*-nitroso compounds were reduced by adding a 100% excess of titanous chloride and allowing the reaction to proceed for 10 minutes. If the *N*-nitroso compound is not completely reduced, the pink color at the endpoint will become deep red on standing, which calls for addition of more titanous chloride. A blank of 0.2 ml 0.03 *N* titanous chloride was obtained with 5 ml distilled water and 5 ml buffer. By using the same volume of buffer with 5 to 10 ml of 95% ethanol,

Table II. Determination of Nitroso Compounds

Compound	Sample mg	$TiCl_3$ ml	100 N	Nitroso Group		Relative Error %
				Theory %	Found %	
p-Nitrosodimethyl aniline	5.664	5.507	2.732	19.98	19.94	— 0.20
	5.488	5.328	2.732		19.91	— 0.35
Nitrosoresorcinol Na salt	6.092	4.967	3.052	18.63	18.67	+ 0.21
	5.713	4.669	3.052		18.71	+ 0.43
p-Nitrosophenol	6.433	4.729	3.015	16.57	16.63	+ 0.36
	6.822	5.016	3.015		16.63	+ 0.36
1-Nitroso-2-naphthol	5.773	4.469	2.993	17.33	17.39	+ 0.35
	6.023	4.653	2.993		17.35	+ 0.23
p-Nitrosodiphenylamine	5.732	3.886	2.980	15.14	15.16	+ 0.13
	6.173	4.203	2.980		15.22	+ 0.53
Nitroso R salt	7.484	2.812	2.812	7.95	7.93	— 0.25
	8.194	3.086	2.812		7.95	0.00
Cupferron	3.989	3.462	2.812	19.34	18.31	— 5.33
	4.247	4.018	2.812		20.29	+ 4.91
N-Nitroso-*N*-phenyl benzylamine	4.187	2.833	2.800	14.14	14.21	+ 0.50
	4.241	2.874	2.800		14.23	+ 0.64
N-Methyl-*N*-nitroso aniline	4.462	4.691	2.800	22.03	22.08	+ 0.23
	3.718	3.948	2.800		22.29	+ 1.23
5-Methyl-4-nitroso-2-iso-propylphenol	6.422	4.471	3.191	16.75	16.67	— 0.48
	6.612	4.612	3.191		16.70	— 0.30

blanks of 0.28 to 0.38 ml were found. The precision of the method is about $\pm$ 0.3%.

The procedure outlined for mixtures was studied by applying it to one compound at a time. It was found that all mononitro compounds (except *p*-nitrobenzaldehyde), and a few dinitro compounds were not reduced under the prescribed conditions, whereas nitroso compounds aside from *N*-nitroso compounds were quantitatively reduced. The ease of reduction of nitro compounds appeared to increase as the electron withdrawing properties of the other substituents increased. For example,

Table III. Determination of Nitroso Compounds in Presence of Nitro Compounds

Mixture of	Sample mg	$TiCl_3$ ml	100 N	NO Group		Relative Error %
				Theory %	Found %	
1-Nitroso-2-naphthol	4.234	3.176	3.063	17.33	17.24	— 0.52
o-Nitroaniline	3.725					
1-Nitroso-2-naphthol	4.309	3.241	3.063		17.28	— 0.29
o-Nitroaniline	4.472					
p-Nitrosodiphenylamine	4.271	2.819	3.065	15.14	15.17	+ 0.20
1-Nitronaphthalene	4.357					
p-Nitrosodiphenylamine	4.396	2.909	3.065		15.21	+ 0.40
1-Nitronaphthalene	6.484					
p-Nitrosophenol Na salt	4.836	3.469	3.065	16.57	16.49	— 0.48
2-Nitro-2-methyl-1-propanol	4.254					
p-Nitrosophenol Na salt	4.130	2.978	3.065		16.50	— 0.42
2-Nitro-2-methyl-1-propanol	6.766					
Nitrosoresorcinol Na salt	3.653	2.951	3.065	18.63	18.57	— 0.32
o-Nitroaniline	2.833					
Nitrosoresorcinol Na salt	4.329	3.501	3.065		18.54	— 0.48
o-Nitroaniline	3.405					
Nitroso R salt	6.614	2.285	3.065	7.95	7.94	— 0.13
2-Nitro-2-methyl-1-propanol	4.504					
Nitroso R salt	8.080	2.791	3.065		7.94	— 0.13
2-Nitro-2-methyl-1-propanol	5.339					
5-Methyl-4-nitroso-2-iso-propylphenol	3.332	3.708	3.191	16.75	16.64	— 0.66
p-Nitroanisole	4.716					
5-Methyl-4-nitroso-2-iso-propylphenol	4.498	3.135	3.191		16.68	— 0.42
p-Nitroanisole	5.355					

3,5-dinitrobenzoic acid and picric acid were reduced under these conditions to the extent of 10% and 30% respectively. Very small blanks of 0.02 ml of titanous chloride were found with 5 ml of distilled water, and a blank of 0.03 ml was found when 5 ml alcohol were used.

The applicability of the procedure for the determination of nitroso compounds in the presence of nitro compounds is demonstrated by Table III. It is shown that the precision and accuracy compare favorably with the results obtained for the determination of nitroso compounds alone.

Summary

Micromethods are described for the determination of nitro and nitroso groups by means of titanous chloride with samples of 3 to 9 mg. The apparatus consists of a modified Machlett microburet with a ground glass tip, and a reaction flask which has a ground glass neck and two side arms. Titanous chloride solution is stabilized with amalgamated zinc so that its normality remains practically constant for 3 weeks. Satisfactory results have been obtained for all aromatic nitro and nitroso compounds which were analyzed, and a relative precision of about $\pm$ 0.3% has been established.

Nitroso compounds can be determined in the presence of certain nitro compounds by replacing the buffer with concentrated hydrochloric acid. *N*-nitroso compounds could not be determined separately in mixtures containing nitro compounds.

Zusammenfassung

Mikromethoden zur Titration von Nitro- und Nitrosogruppen mit Proben von 3 bis 9 mg werden beschrieben. Die Maßlösung wird aus einer modifizierten Machlett-Mikrobürette zugesetzt, deren Ausflußspitze gasdicht in den Hals des zwei Seitenansätze tragenden Reaktionskölbchens eingesetzt ist. Der Titer der Maßlösung wird durch Zusatz von amalgamiertem Zink durch 3 Wochen nahezu unverändert gehalten. Die relative Genauigkeit beträgt etwa $\pm$ 0,3%. Mit allen versuchten aromatischen Nitro- und Nitrosoverbindungen wurden zufriedenstellende Ergebnisse erhalten.

Nitrosoverbindungen mit Ausnahme der N-Nitrosoverbindungen können weiters auch in Gegenwart gewisser Nitroverbindungen bestimmt werden, indem man die sonst übliche Pufferlösung durch konz. Salzsäure ersetzt.

Résumé

Description de microméthodes de détermination des groupements nitrés et nitrosés par le chlorure de titane sur des échantillons de 3 à 9 mg. L'appareil comporte une micro-burette de Machlett modifiée, avec une pointe en verre à extrémité rodée et une fiole de réaction à col rodé et deux bras latéraux. La solution de chlorure titaneux est stabilisée par le zinc amalgamé de sorte que son titre reste pratiquement constant pendant 3 semaines. On a obtenu

des résultats satisfaisants pour tous les composés aromatiques, nitrés et nitrosés analysés avec une précision relative d'environ $\pm$ 0,3%.

Les composés nitrosés peuvent être dosés en présence de certains composés nitrés en remplaçant le tampon par de l'acide chlorhydrique concentré. Les composés N nitrosés ne peuvent pas être déterminés séparément dans les mélanges contenant des composés nitrés.

Literature

[1] *E. Knecht*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 166 (1903).

[2] *E. Knecht* and *E. Hibbert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3819 (1907).

[3] *E. Knecht* and *E. Hibbert*, J. Chem. Soc. London **125**, 1537 (1924).

[4] *E. Knecht* and *L. Thompson*, J. Soc. Dyers Colourists **36**, 215 (1920).

[5] *H. Rathsburg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3183 (1921).

[6] *D. Florentin* and *H. Vandenberghe*, Bull. soc. chim. France **27**, 158 (1920).

[7] *T. Callan, J. A. R. Henderson*, and *N. Strafford*, J. Soc. Chem. Ind. **39**, 86 T (1920).

[8] *T. Callan* and *J. A. R. Henderson*, J. Soc. Chem. Ind. **41**, 157 T (1922).

[9] *F. L. English*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 994 (1920).

[10] *W. E. Shaefer* and *W. W. Becker*, Analyt. Chemistry **19**, 307 (1947).

[11] *S. A. Newton*, Jr., *F. J. Stubbs*, and *C. Hinshelwood*, J. Chem. Soc. London **1953**, 3384.

[12] *I. M. Kolthoff* and *C. Robinson*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**, 169 (1926).

[13] *D. L. Kouba, R. C. Kicklighter*, and *W. W. Becker*, Analyt. Chemistry **20**, 948 (1948).

[14] *P. D. Sternglanz, R. C. Thompson*, and *W. L. Savell*, Analyt. Chemistry **25**, 1111 (1953).

[15] *W. W. Brandt* and *J. E. De Vries*, Analyt. Chemistry **27**, 392 (1955).

[16] *H. Salvaterra*, Chem. Ztg. **38**, 90 (1914).

[17] *E. Knecht* and *E. Hibbert*, New Reduction Methods in Volumetric Analysis, 2nd ed. London: Longmans & Green. 1925.

[18] *E. Dachselt*, Z. analyt. Chem. **68**, 404 (1926).

[19] *O. L. Evenson* and *R. H. Nagel*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **3**, 167 (1931).

[20] *O. L. Evenson*, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **27**, 370 (1944).

[21] *S. Maruyama*, Sci. Paper Inst. Phys.-Chem. Research (Tokyo) **16**, 196 (1931).

Aus dem Forschungsinstitut für die nachrichtentechnische Industrie, Tungsram, Budapest

Kritisches zur turbidimetrischen Mikrobestimmung des Phosphors als Strychninphosphomolybdat

Von

A. J. Hegedüs und **M. Dvorszky**

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juni 1958)

Als uns von der nachrichtentechnischen Industrie das Problem der Phosphorspurenbestimmung in einigen für diesen Industriezweig wichtigen Metallen gestellt wurde, traf unsere Wahl die bekannte, hochempfindliche Strychninmolybdatmethode[1]. Bei Durchsicht der einschlägigen Literatur tauchten jedoch einige Fragen auf, die unserer Meinung nach zur hinreichenden Beherrschung des Verfahrens vor der Ausarbeitung der einzelnen Spezialvorschriften beantwortet werden mußten. Die nachfolgende Arbeit bezweckt die befriedigende Beantwortung dieser Fragen.

Zu den Versuchen verwendeten wir das Zeiss-Pulfrich-Photometer.

Das Reagens

Es ist bekannt, daß z. B. *Pouget* und *Chouchak*[2] für die Zubereitung des Strychninmolybdänsäure-Reagens HNO_3, *Kober* und *Egerer*[3] HCl, *Kleinmann*[4] und *Rauterberg*[5] H_2SO_4 und *Koch*[6] erneut HNO_3 gebrauchten, und zwar in Mengenverhältnissen, wie sie in Tabelle 1 angegeben sind. *Kober* und *Egerer* behaupten, mit HCl, *Kleinmann* und *Rauterberg* dagegen, mit H_2SO_4 zuverlässigere Ergebnisse und ein beständigeres Reagens erhalten zu können, während *Koch* sich dahin äußert, daß sein ultrafiltriertes, mit HNO_3 hergestelltes Reagens am empfindlichsten auf P anspricht. Wir hielten uns deshalb anfangs an die Kochsche Vorschrift, untersuchten zuerst die p_H-Abhängigkeit der Extinktion und erhielten die in Abb. 1 veranschaulichten Ergebnisse.

Zu den Versuchen diente eine Reihe von Molybdänsäurelösungen, deren einzelne Glieder 0,66 Mol MoO_3/l und 0,566 Mol $NaNO_3$/l enthielten, an freier HNO_3 jedoch zunehmend 0-, 1,1-, 1,65-, 2,2-, 2,75-, 3,3- bzw.

Tabelle 1

Nach	Reagens			Probelösung		Endlösung		Angegebene Empfindlichkeit
	Zubereitung mit	Zusammensetzung	Angewandte Menge	Angewandte Menge	Konzentration	Menge	Zusammensetzung	
Kober-Egerer[1] (1915)	6,50-n HCl	MoO_3 1,457 Mol/l HCl 0 NaCl 1,296-n Na_2O 1,618-n Stry. 0,007 Mol/l	5 ml	45 ml	0,056-n HCl	50 ml	MoO_3 0,146 Mol/l HCl 0 NaCl 0,080-n Na_2O 0,011-n Stry. 0,0007 Mol/l	0,9 μg P_2O_5/ml
Kleinmann[4] (1926)	10,00-n H_2SO_4	MoO_3 0,209 Mol/l H_2SO_4 1,812-n Na_2SO_4 0,189-n Stry. 0,0037 Mol/l	2 ml	23 ml	0,826-n H_2SO_4 1-n Na_2SO_4	25 ml	MoO_3 0,017 Mol/l H_2SO_4 0,905-n Na_2SO_4 1-n Stry. 0,0003 Mol/l	0,4 μg P_2O_5/ml
Rauterberg[5] (1932)	30,97-n H_2SO_4	MoO_3 0,052 Mol/l H_2SO_4 1,858-n Stry. 0,0047 Mol/l	5 ml	18 bis 20 ml	0,556 bis 0,5-n H_2SO_4	25 ml	MoO_3 0,010 Mol/l H_2SO_4 0,772-n Stry. 0,0009 Mol/l	0,15 μg P_2O_5/ml
Koch[6] (1938)	11,06-n HNO_3	MoO_3 0,6 Mol/l HNO_3 1,498-n $NaNO_3$ 0,513-n Stry. 0,0046 Mol/l	10 ml	85 ml	1,450-n HNO_3	100 ml	MoO_3 0,060 Mol/l HNO_3 1,382-n $NaNO_3$ 0,051-n Stry. 0,0005 Mol/l	0,07 μg P_2O_5/ml

4,4-n waren. Für die Zubereitung wurden in 10 25-ml-Meßkolben je 2,375 g MoO_3 mit $\leqq 0{,}02\%$ Gesamtverunreinigung und 0,75 g Na_2CO_3 Chinoin p. a. eingewogen, in 15 ml Wasser unter Erwärmen gelöst, nach Abkühlen mit 0,87, 2,56, 3,40, 4,25, 5,09, 5,94, 7,63, 7,63, 7,63 bzw. 7,63 ml 16,28-n HNO_3 versetzt und auf 25 ml aufgefüllt. Die Entwicklung der Trübung und die Messung der Extinktionswerte erfolgte weiterhin für jedes Reagens dieser Reihe gesondert, wobei gleiche Zeitspannen eingehalten wurden. Dazu wurde die Molybdänsäurelösung in einen Erlenmeyerkolben gegossen, mit 2,5 ml 2%iger Strychninnitratlösung versetzt, gründlich durchgeschüttelt und durch ein trockenes Doppelfilter (Machery-Nagel Nr. 644 dd, 9 cm Durchmesser) filtriert. Nach Zupipettieren von 10 ml Filtrat zu 85 ml Probelösung, die in Form von Na_2HPO_4 insgesamt 50 μg P enthielt, sofortigem Auffüllen auf 100 ml und Durchschütteln wurde dann der maximale Extinktionswert der in der Küvette vollständig entwickelten Trübung bei 720 nm in 3-cm-Küvetten gegen Wasser gemessen. In den Fällen, in denen die Endlösung an freier HNO_3 0,6-, 0,8- bzw. 1,0-n war, wurde die überschüssige HNO_3 der vor der Reagenszugabe immer 85 ml betragenden Probelösung beigemengt. Das fertige Reagens stand, die Filtrationszeit mitgerechnet, nie länger als 20 Minuten. Ohne Phosphatzusatz, sonst aber ganz analog, ging die Bearbeitung der phosphorfreien Serie vor sich.

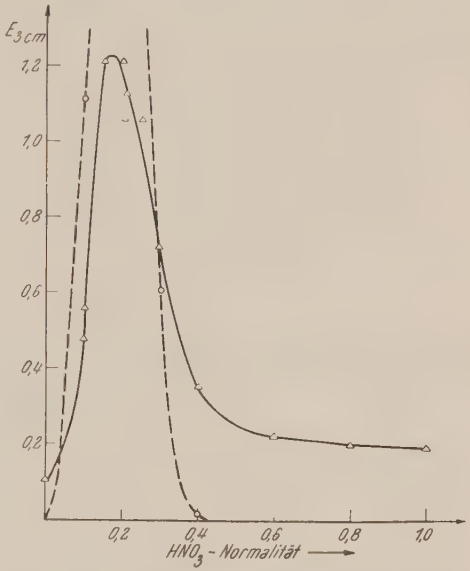


Abb. 1. Die pH-Abhängigkeit der Trübung. Gemessen bei 720 nm gegenüber Wasser. Die Angabe der Säurekonzentration bezieht sich auf die Endlösungen, in denen die Konzentration der übrigen Bestandteile folgende war: 0,06 Mol MoO_3/l; 0,051 Mol $NaNO_3$/l; 0,00046 Mol Strychninnitrat/l; ——— 0,5 μg P/ml und - - - - - - ohne P

Bei einigen Fällen der Phosphor enthaltenden Serie haben wir gleichzeitig auch die Bildungsgeschwindigkeit des Strychninphosphomolybdates untersucht und die Ergebnisse in der Abb. 2 zusammengefaßt.

Infolge der schlechten Löslichkeit der Strychninsalze[7] konnte die Änderung der Strychninkonzentration nur innerhalb enger Grenzen vorgenommen werden. Die diesbezüglichen Messungen sind in Abb. 3 und 4 graphisch zusammengestellt. Hier erfuhr die oben erläuterte Arbeitsweise

insofern eine Veränderung, als die 0-, 1-, 2-, 3- und 4-n salpetersauren Reagenzien in je 6 Einheiten hergestellt und die steigenden Strychnin-

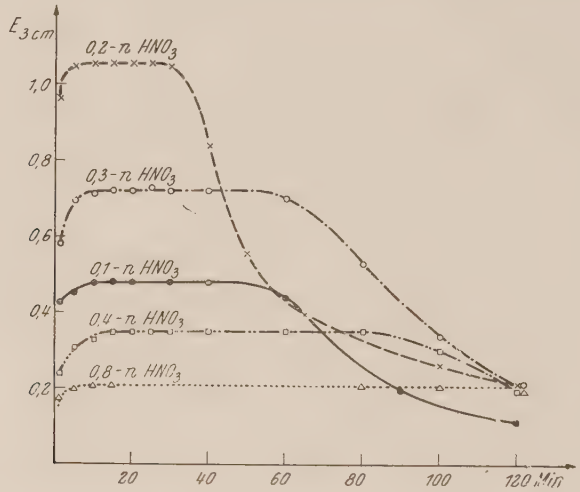


Abb. 2. Die Beständigkeit der Trübung bei verschiedenem pH. Bei 720 nm gegen Wasser gemessen. In der Endlösung ist die Konzentration der übrigen Bestandteile: 0,06 Mol MoO_3/l; 0,051 Mol $NaNO_3$/l; 0,00046 Mol Strychninnitrat/l und 0,5 μg P/m

nitratansätze (0, 20, 40, 60, 79 und 99 mg) vor dem Auffüllen auf 25 ml hinzupipettiert wurden. Damit verringerten sich die Volumina der

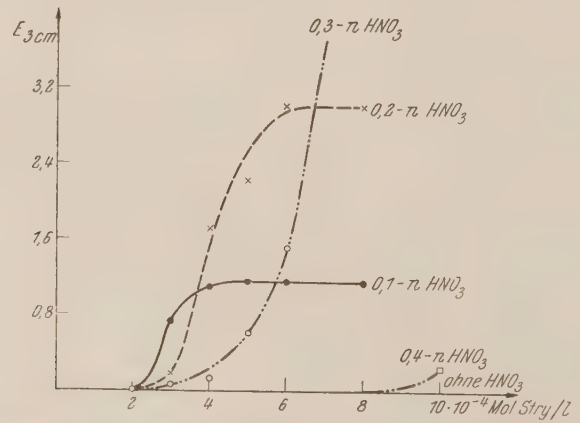


Abb. 3. Strychninkonzentrations- und pH-Einfluß auf die Trübungsbildung bei der Blindprobe. Bei 720 nm gegen Wasser gemessen. Die angegebenen Strychninkonzentrationen und Normalitäten des HNO_3-Überschusses beziehen sich auf die Endlösung, in der die Konzentration der übrigen Bestandteile folgende ist: 0,066 Mol MoO_3/l und 0,057 Mol $NaNO_3$/l

fertigen Strychninmolybdänsäure-Reagenzien von 27,5 auf 25 ml, was selbstverständlich die gleichzeitige Verminderung der nötigen HNO_3 auf

0, 2,41, 3,94, 5,48 bzw. 7,02 ml 16,28-n HNO_3 pro 25 ml nach sich zog. Bei diesen Messungen wurden ebenfalls nur die maximalen Extinktionen berücksichtigt.

Aus Abb. 5 kann weiterhin der Einfluß der MoO_3-Konzentration entnommen werden. In Gegenwart von 0,8-n HNO_3 stieg die Kurve bei weitem nicht so steil an und konnte daher bis $5 \cdot 10^{-1}$ Mol MoO_3/l ausgemessen werden, wenn der MoO_3-Überschuß über 10^{-1} Mol/l zur Probelösung zugefügt wurde. Es stellte sich heraus, daß der Extinktions-

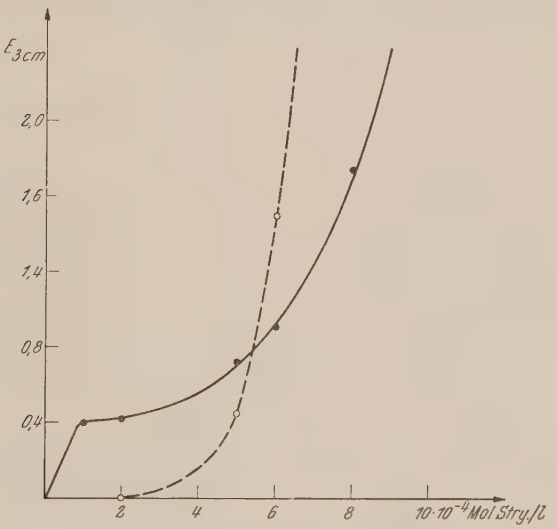


Abb. 4. Einfluß der Strychninkonzentration auf die Trübungsbildung. Bei 720 nm gegen Wasser, ——— in Gegenwart von 0,5 μg P/ml und - - - - - - ohne P gemessen. In der Endlösung ist die Konzentration der übrigen Bestandteile: 0,3-n HNO_3; 0,066 Mol MoO_3/l und 0,057 Mol $NaNO_3$/l

anstieg mit zunehmender MoO_3-Konzentration bis zu unmeßbaren Trübungen immer steiler wird, und daß sich über $5 \cdot 10^{-1}$ Mol MoO_3/l, der Abb. 4 ähnlich, ein Schnittpunkt der mit 0,5 μg P/ml und ohne P aufgenommenen Kurven befindet. Mittels einer Na^+-freien Serie von gleichem p_H und gleicher Strychninnitratkonzentration, die nach der Vorschrift von *Rauterberg* aus MoO_3 und H_2SO_4 bereitet wurde, konnte fernerhin bewiesen werden, daß es sich in diesem Fall nicht um einen Effekt des Na_2SO_4 oder des $NaNO_3$, sondern um eine Abhängigkeit von der MoO_3-Konzentration handelt.

Im Anschluß an diese Versuchsreihe mußte noch entschieden werden, welche von den drei genannten Säuren sich am besten zur Herstellung des Reagens eignet, insbesondere mit Rücksicht auf dessen Beständigkeit und Empfindlichkeit. Deswegen wurden drei, die verschiedenen Säure-

reste enthaltende Molybdänsäuren gleicher Konzentration bereitet (s. Bemerkung zu Tabelle 2), wobei Strychninbase und zu deren Lösung immer die entsprechende Säure zur Anwendung kam. Nach Filtration des beim Zusammengießen mit der Strychninlösung entstandenen

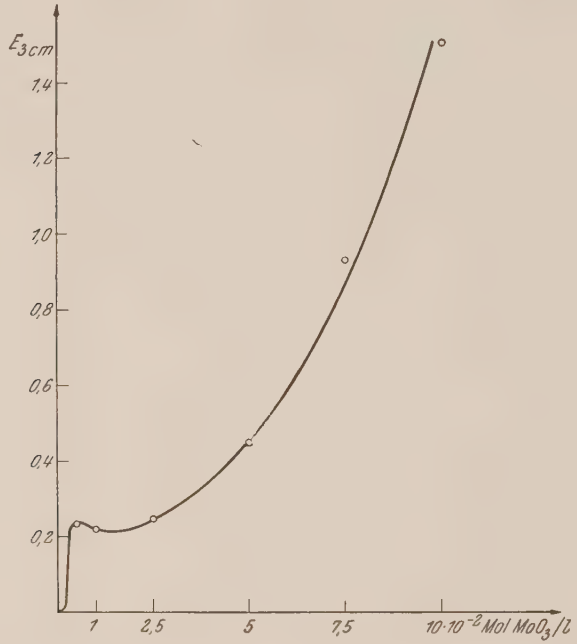


Abb. 5. Einfluß der MoO_3-Konzentration auf die Trübungsbildung. Gemessen bei 720 nm gegenüber Wasser, in Gegenwart von 0,5 μg P/ml. In der Endlösung ist die Konzentration der übrigen Bestandteile: steigende Menge von $NaNO_3$, und zwar Molzahl $NaNO_3$/Molzahl MoO_3 = 0,864; 0,4-n HNO_3 und $8 \cdot 10^{-4}$ Mol Strychninnitrat/l

Niederschlages wurden 5 ml des Filtrates mit 5 ml einer 5 μg P/ml enthaltenden Salpeter-, Schwefel- bzw. Salzsäure vermengt, gründlich durchgeschüttelt und sogleich auf 50 ml aufgefüllt. Die Trübungsmessung erfolgte in üblicher Weise. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Molybdänsäure zubereitet mit	Niederschlag unmittelbar nach Zubereitung des Reagens	$E_{3\,cm}$ gemessen bei 720 nm gegen Wasser, in Gegenwart von 0,5 μg P/ml vom Zusammengießen der Molybdänsäure- und Strychninlösungen gerechnet, nach									
		1^h	2^h	24^h	48^h	72^h	96^h	120^h	144^h	288^h	332^h
HCl	sehr stark	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H_2SO_4	schwach	0,600	0,612	0,603	0,605	0,472	0,316	0	0	0	0
HNO_3	mittelmäßig	0,587	0,551	0,555	0,548	0,558	0,552	0,556	0,562	0,550	0,560

Bemerkung: Die Zusammensetzung der Reagenzien war 0,75 Mol MoO_3/l; 0,008 Mol Strychnin/l; 4-n HCl, H_2SO_4 bzw. HNO_3; 1,5-n NaCl, Na_2SO_4 bzw. $NaNO_3$. Im salzsauren Reagens bildete sich beim Zusammengießen der Molybdänsäure und Strychninlösung ein käsiger, weißer Niederschlag. Beim schwefelsaurem Reagens begann die Ausscheidung des ähnlichen Niederschlages erst nach etwa 2 Tagen und ging langsam vonstatten. Im Falle des salpetersauren Reagens bemerkte man erst nach einem Monat die langsame Ausflockung eines ähnlichen, aber ein wenig gelb gefärbten Niederschlages. Mit abnehmender MoO_3- und Säurekonzentration wird das schwefelsaure Reagens beständiger, so daß bei den von *Rauterberg* angegebenen Konzentrationen die von ihm mitgeteilte lange Beständigkeit erreicht werden konnte.

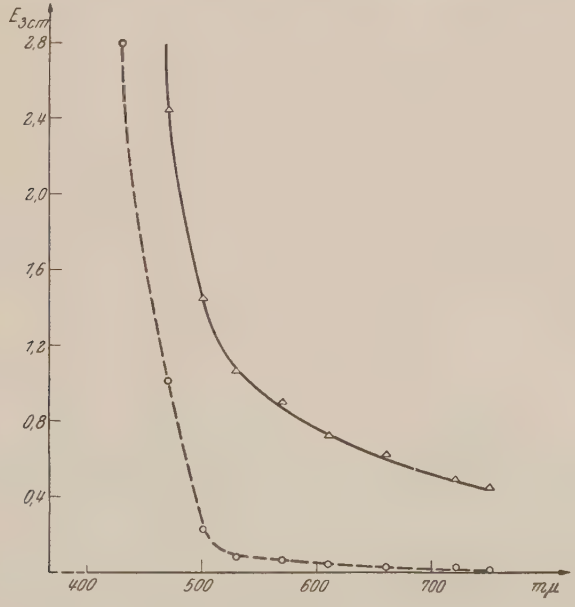


Abb. 6. Die Absorption der Suspension. Gemessen gegenüber Wasser, - - - - - - ohne P und ——— in Gegenwart von 0,5 μg P/ml. Konzentration der übrigen Bestandteile der Endlösung: 0,063 Mol MoO_3/l; 0,054 Mol $NaNO_3$/l; 0,0007 Mol Strychninnitrat/l und 0,733-n HNO_3

Über die günstigste Wellenlänge der Trübungsmessung

Die Absorption einer weniger als $2 \cdot 10^{-3}$ Mol MoO_3/l enthaltenden P-Mo-Heteropolysäurelösung steigt von 350 nm zu kürzeren Wellenlängen sehr steil an. Anderseits nimmt das frisch bereitete Strychninmolybdänsäure-Reagens kurz nach der Herstellung eine allmählich tiefer werdende, dann konstant bleibende gelbe Färbung an, wenn für die Zubereitung HNO_3 verwendet wird. Beim schwefelsauren Reagens entwickelt sich diese Gelbfärbung viel langsamer. Die Intensität der Färbung ist von der Konzentration der Reagensbestandteile abhängig und macht sich

natürlich durch die Verschiebung der oberen Absorptionsgrenze zu höheren Wellenlängen bemerkbar, so daß man bei der Untersuchung der Absorption, in Gegenwart von 0,5 μg P/ml bzw. ohne P, unter den angegebenen Bedingungen zu den Kurven der Abb. 6 gelangt.

Die Art des Temperatureinflusses

Bei der Ausführung dieser Meßreihe, deren Ergebnisse in Abb. 7 zusammengefaßt sind, wurde zur Vermeidung etwaiger vorzeitiger Veränderungen die Zubereitungs- und Aufbewahrungstemperatur des Reagens konstant gehalten, das heißt stets ein Reagens von 18° C benutzt

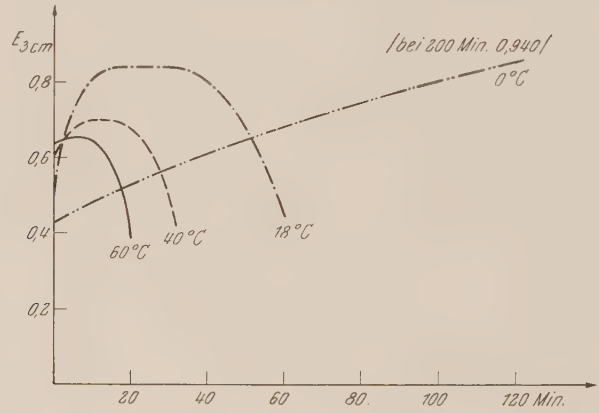


Abb. 7. Die Beständigkeit der Trübung bei verschiedenen Temperaturen. Gegen Wasser gemessen, bei 720 nm in Gegenwart von 0,5 μg P/ml. Konzentration der übrigen Bestandteile der Endlösung: 0,075 Mol MoO_3/l; 0,065 Mol $NaNO_3$/l; 0,4-n HNO_3 und 0,0008 Mol Strychninnitrat/l

und vor dem Zusammengießen nur die Probelösung bzw. das zur Verdünnung verwendete Wasser erwärmt. Im Falle der 60°-Kurve in Abb. 7 wurden demnach 80 ml Probelösung von 60° C mit 10 ml Reagens von 18° C versetzt, so schnell wie möglich mit 60°igem Wasser auf 100 ml aufgefüllt, durchgeschüttelt und die erhaltene, sich ziemlich schnell trübende Lösung in ein Wasserbad von 40° C gebracht, weil die Temperatur der vereinigten Lösungen sich ungefähr auf diese Temperatur einstellte. Zu den Trübungsmessungen wurde von dieser Lösung in entsprechenden Zeitspannen stets ein aliquoter Teil entnommen. Ähnlich erfolgte auch die Ausmessung der 40°-Kurve, wobei die Temperatur der Probelösung und des Wassers 40° C und die des Wasserbades 30° C betrug. Bei der Aufnahme der 18°- und 0°-Kurven wurde abweichend von der geschilderten Arbeitsweise auch die Temperatur des Reagens bzw. des Wasserbades auf 18 bzw. 0° C eingestellt. Die 0°-Kurve verläuft der Kurve von 18° C ähnlich, nur ist sie zeitlich viel länger ausgedehnt. Im Gegensatz zu den anderen Fällen konnte beim Reagens von 0° C

im Laufe der Untersuchungszeit die übliche Gelbfärbung nicht beobachtet werden, weil deren Entwicklung bei dieser Temperatur wahrscheinlich viel mehr Zeit beansprucht.

Über die Zusammensetzung des die Trübung verursachenden Niederschlages

Wenn man den Knick der in Gegenwart von 0,5 μg P/ml aufgenommenen Kurve in Abb. 4 unter Beibehaltung der bisher verfolgten

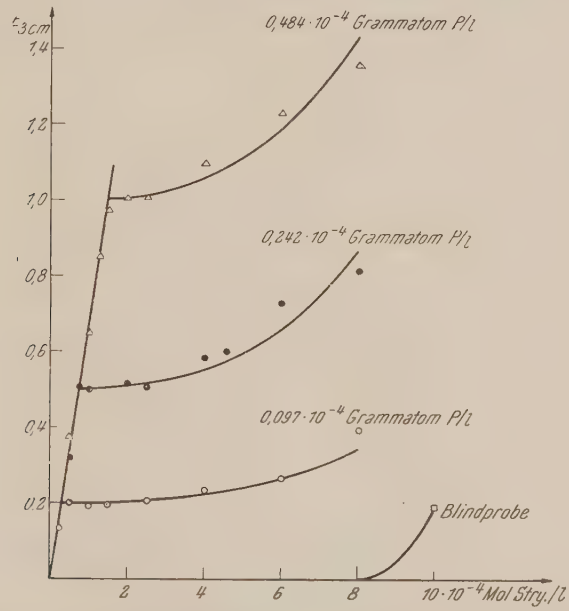


Abb. 8. Der Einfluß der Strychninkonzentration auf die Trübung, bei verschiedenem P-Gehalt. Gemessen bei 720 nm gegen Wasser. Die Konzentrationen der übrigen Bestandteile der Lösung sind: 0,075 Mol MoO_3/l; 0,065 Mol $NaNO_3$/l und 0,4-n HNO_3

Arbeitsweise etwas eingehender untersucht, erhält man bei verschiedenen P-Konzentrationen die Kurven der Abb. 8. Werden die Messungen auch mit 0,8- bzw. 1,2-n salpetersauren Endlösungen ausgeführt, dann bemerkt man insofern eine Veränderung im Kurvenverlauf, als die steil ansteigenden Kurventeile vor dem Knick, denselben Neigungswinkel behaltend, sich mit steigender Säurekonzentration zu höheren Strychninkonzentrationen verschieben, und die Kurven nach dem Knick bei höheren Säurekonzentrationen nicht so steil ansteigen. Die Ablesung der zu den Knickpunkten gehörigen Konzentrationen ergibt genau das Verhältnis

$$\text{Strychnin} : \text{P} = 3 : 1$$

in den Fällen, bei denen die Suspension 0,4- bis 1,2-n salpetersauer ist.

Eine ähnlich ausgeführte Versuchsreihe mit verschiedenen, konstant gehaltenen P-Konzentrationen und steigender MoO_3-Konzentration zur Bestimmung des Mo : P-Verhältnisses erbrachte die Werte der Abb. 9 und führte demnach nicht zu brauchbaren Ergebnissen, weil diese Kurven auf ein zu hohes Mo : P-Verhältnis von etwa 160 : 1 hinweisen. Der Neigungswinkel des aufsteigenden Astes änderte sich auch dann nicht, wenn eine extrem hohe P-Konzentration von 10^{-1} Mol Na_2HPO_4/l eingestellt wurde und deckte sich im Falle eines 0,8-n HNO_3-Überschusses fast genau mit dem entsprechenden Teil der mit höchster P-Konzentration

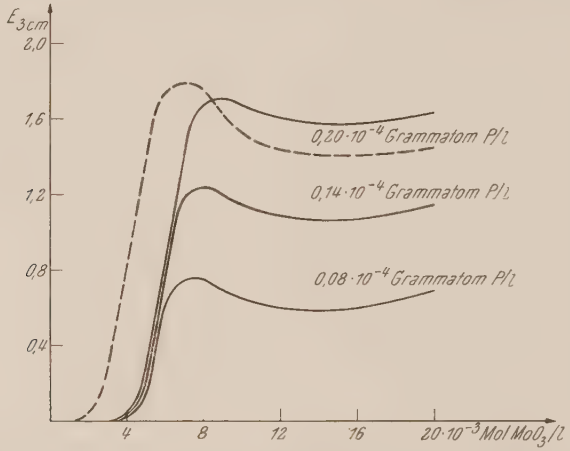


Abb. 9. Der Einfluß der Molybdänkonzentration auf die Trübung, bei verschiedenem P-Gehalt. Gemessen bei 530 nm gegen Wasser. Die Konzentrationen der übrigen Bestandteile der Lösung sind: Steigende Menge von $NaNO_3$, und zwar Molzahl $NaNO_3$/Molzahl MoO_3 = 0,864; $2 \cdot 10^{-4}$ Mol Stry./l bzw. - - - - - - 0,4-n HNO_3 und ——— 0,8-n HNO_3

aufgenommenen, ausgezogenen Kurve. Selbstverständlich stieg die Kurve in diesem Fall, ohne abzubiegen, weiter bis zu unmeßbaren Trübungen an.

Die Bestimmung des Mo : P-Verhältnisses erfolgte daher durch Analyse des die Trübung verursachenden Niederschlages. Nach der bereits beschriebenen Vorschrift wurden 4-n und 2-n HNO_3 bzw. 0,75 Mol MoO_3/l und 0,2 Mol MoO_3/l sowie 0,008 Mol Strychninnitrat/l enthaltende Reagenzien hergestellt und je 100 ml davon mit 800 ml Wasser bzw. mit einer P-Überschuß, gegebenenfalls auch HNO_3-Überschuß enthaltenden Probelösung von gleichem Volumen zusammengebracht, und zwar so, daß die auf 1000 ml aufgefüllten Endlösungen schließlich die in der Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzungen erreichten. Nach 24 Stunden wurden die Niederschläge filtriert, 2 bis 3 Stunden lang bei 100° C getrocknet und dann analysiert. Vorher aufgenommene thermogravimetrische Kurven von lufttrockenen Strychninphosphormolybdat- und

Strychninmolybdat-Präparaten, deren Wiedergabe hier überflüssig ist, ergaben nämlich deutliche Knicke und wenig geneigte Stufen unmittelbar oberhalb 100° C, die der Beständigkeit der entsprechenden wasserfreien Salze bei dieser Temperatur entsprechen. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß die getrockneten und gepulverten Strychninphosphormolybdat-Präparate in der Thermowaage trotz langsamen Erhitzens — 70° C/h — bei etwa 200° C verpufften und deshalb mit Sinterkorund verdünnt werden mußten. Die Ergebnisse der gemittelten Parallelanalysen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Bestandteile der Endlösung, ohne Beachtung des $NaNO_3$	Mol- bzw. Atomverhältnis im Niederschlag
0,2-n HNO_3; 0,075 Mol MoO_3/l; 0,0008 Mol Strychninnitrat/l	Strychnin : Mo = 1 : 4
0,2-n HNO_3; 0,02 Mol MoO_3/l; 0,0008 Mol Strychninnitrat/l	Strychnin : Mo = 1 : 4 N : Mo = 7 : 12
0,4-n HNO_3; 0,075 Mol MoO_3/l; 0,0008 Mol Strychninnitrat/l	P : Mo = 1 : 17
0,4-n HNO_3; 0,02 Mol MoO_3/l; 0,0008 Mol Strychninnitrat/l	P : Mo = 1 : 12
0,8-n HNO_3; 0,02 Mol MoO_3/l; 0,0008 Mol Strychninnitrat/l	P : Mo = 1 : 12 N : Mo = 1 : 2

Über den Einfluß von Salpetersäure und einigen Fremdstoffen auf die Trübungsbildung

Die Wirkung der Salpetersäure wurde bereits vorher besprochen (Abb. 1 und 2, Tabelle 2). Erhöht man aber deren Konzentration in der Endlösung nicht nur bis zur Normalität (Abb. 1), sondern darüber hinaus, so erhält man neben dem bereits bekannten Trübungsmaximum bei 0,2-n HNO_3 merkwürdigerweise noch ein weiteres Maximum bei etwa 1,5-n HNO_3, wie aus Abb. 10 klar hervorgeht. Als bemerkenswertes Verhalten bei höheren Säurekonzentrationen kann hervorgehoben werden, daß sich die Trübung nach dem Zusammengießen mit der Probelösung, deren Säurekonzentration hier stets größer ist als die des Reagens, aus einer völlig klaren Lösung langsam, in etwa 40 Minuten entwickelt, und daß der Dispersionsgrad der festen Phase und damit die Beständigkeit der Suspension viel größer ist als bei niedrigeren Säurekonzentrationen.

Eine allmählich ansteigende Menge $NaNO_3$ verursacht schnellere Koagulation, was sich von etwa 1-n $NaNO_3$ an durch langsames Absinken der Extinktionswerte bemerkbar macht. Ähnliche Wirkung zeigen auch,

von der Kationwertigkeit gewissermaßen abhängig, andere Salze, wie $Ni(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ usw.

Alkohole, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol und Glycerin haben eine ausgesprochen günstige Wirkung auf die Beschaffenheit und Beständigkeit der Suspension, was wir für analytische Zwecke anfangs ausnützen wollten. Unsere Bemühungen scheiterten jedoch an der starken Temperaturempfindlichkeit solcher in Gegenwart von Alkoholen entwickelten Trübungen.

Oxalsäure erniedrigt die Extinktionswerte bis zu völligem Ausbleiben der Trübung, während Gelatin eine schnelle Koagulation bewirkt.

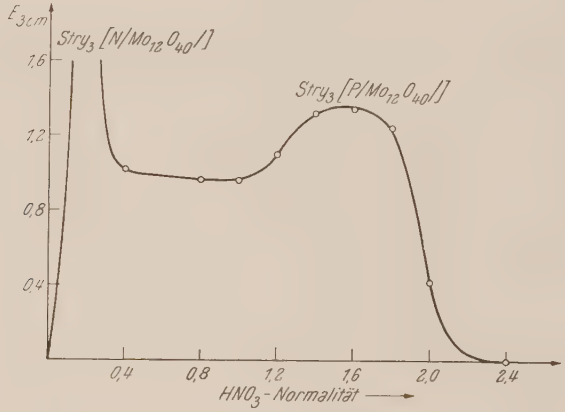


Abb. 10. Der Einfluß des HNO_3-Überschusses in der Endlösung. Die Konzentrationen der übrigen Bestandteile in der Suspension sind: 0,02 Mol MoO_3/l; 0,017 Mol $NaNO_3$/l und 0,0004 Mol Strychninnitrat/l

Diskussion und empfohlene Methodik

Aus den Abb. 1 und 3 sowie aus der Tabelle 3 geht hervor, daß sich in Gegenwart von Strychnin, MoO_3 und HNO_3, ein beständiges Salz der Zusammensetzung

$$Strychnin_3[N(Mo_{12}O_{40})] \quad (1)$$

mit einem Stabilitätsmaximum bei 0,2- bis 0,3-n HNO_3-Überschuß bildet[8,9], das unter diesen Umständen als flockiger Niederschlag ausfällt und isoliert werden kann. Wenn zu der Ausgangslösung auch PO_4^{3-} zugefügt wird, bildet sich in erster Linie das beständigere und feiner disperse

$$Strychnin_3[P(Mo_{12}O_{40})] \quad (2)$$

mit einem Stabilitätsmaximum bei 1,5- bis 1,6-n HNO_3-Überschuß (Abb. 10). Die Bildung des Strychninsalzes der N-Mo-Heteropolysäure vom 1 : 12-Typus nach dem Reaktionsschema

$$H_8[Mo_{12}O_{40}] \rightarrow H_3[N(Mo_{12}O_{40})] \rightarrow Strychnin_3[N(Mo_{12}O_{40})] \quad (3)$$

macht es nun möglich, den Verlauf der Kurven in Abb. 1, 3 und 10 zu deuten und unter Berücksichtigung der Säurekonzentrationsdaten in Tabelle 1 auch jene in der Literatur oft zu findenden Aussagen zu verstehen, daß die Ausflockung im Laufe der turbidimetrischen Phosphorbestimmung mittels der besprochenen Reaktion merkwürdigerweise vor dem Erreichen des höchsten Trübungswertes beobachtet werden kann. Bei den angewandten niederen Säuregehalten überlappen sich nämlich die Keimbildung und Kristallisation des $Stry_3[P(Mo_{12}O_{40})]$ und die Koagulation des $Stry_3[N(Mo_{12}O_{40})]$.

Die obigen Befunde warfen nun weitere Fragen auf, die jedoch bei unserem Problem keine entscheidende Rolle spielen und daher einstweilen offengelassen werden können. Man weiß z. B. nicht, ob das Gebiet bis und bei $2 \cdot 10^{-4}$ Mol Strychnin/l in Abb. 3 zur Erzielung einer größeren Empfindlichkeit analytisch ausgenutzt werden kann oder nicht. Es sei im Zusammenhang damit auf die merkwürdigen Konzentrationsverhältnisse bei *Kober* und *Egerer* in Tabelle 1 hingewiesen. Weiterhin ist unbekannt, wie sich die Verhältnisse mit HCl und H_2SO_4 gestalten, ob in diesen Fällen ähnliche Heteropolysäuren bzw. Strychninsalze

$$H[Cl(Mo_{12}O_{40})];\ H_2[S(Mo_{12}O_{40})]$$

bzw. (4)

$$Strychnin[Cl(Mo_{12}O_{40})];\ Strychnin_2[S(Mo_{12}O_{40})]$$

entstehen oder nicht, und, falls sie existieren, bei welchen Säurekonzentrationen ihre Stabilitätsbereiche in Ab- und Anwesenheit von PO_4^{3-} ausfindig gemacht werden können.

Allgemein kann man wohl behaupten, daß die Messung am günstigsten im Maximum des Stabilitätsbereiches des $Stry_3[P(Mo_{12}O_{40})]$ durchgeführt werden muß, um der Bildung eventuell störender Mischsalze der Art

$$x \cdot Stry_3[N(Mo_{12}O_{40})] + y \cdot Stry_3[P(Mo_{12}O_{40})] \quad (5)$$

vorzubeugen. Was aber vom nephelometrischen Gesichtspunkt aus viel bedeutender ist, bietet das Messen bei hohen Säurekonzentrationen schätzenswerte kolloidchemische Vorteile, nämlich verhältnismäßig geringe Temperaturempfindlichkeit, große Beständigkeit und hohen Dispersionsgrad. Die beständigkeitserhöhende Wirkung der Säure auf die Suspension geht auch aus Abb. 2 anschaulich hervor, obzwar es sich bei den dort angegebenen Säurekonzentrationen mehr um die Keimbildung und Kristallisation des $Stry_3[P(Mo_{12}O_{40})]$ und um die Koagulation des $Stry_3[N(Mo_{12}O_{40})]$ handeln dürfte. Außerdem ist hervorzuheben, daß sich in den Fällen, bei denen das Reagens zu einer Probelösung mit höherem Säuregehalt hinzugefügt wird, beim Zusammengießen keine Trübung bildet. Der Niederschlag entwickelt sich in diesen Fällen vielmehr erst nach dem Auffüllen aus der homogenen Lösung und nicht

etwa so wie beim Arbeiten mit kleineren Säuremengen, wo im Moment des Einbringens des Reagens in die Probelösung durch Ausscheidung des feinen Niederschlages nie gleichmäßig reproduzierbare Verhältnisse obwalten und wo nach dem Auffüllen und Durchschütteln nur noch der kleinere Teil des Keimbildungs- und Kristallisationsvorganges vor sich geht. Eine so stark gestörte und nicht beherrschbare Keimbildung und Kristallisation trägt unserer Meinung nach bedeutend zum Schwanken der Meßergebnisse bei. Die beschriebene Trübungsbildung aus homogener Lösung konnte auch durch Zugabe von Alkoholen erreicht werden, was anfangs ebenfalls verlockend für die Benutzung von Alkoholen erschien.

Hinsichtlich der Wirkung der Säurereste konnten wir den in der Literatur oft betonten, verschiedenartigen Einfluß auf die Beständigkeit des Reagens bzw. auf die Empfindlichkeit der Bestimmung nicht beobachten. Die Tabelle 2 besagt zwar, daß sich aus dem salzsauren Reagens bei der Herstellung Molybdänsäure ausscheidet, und daß das schwefelsaure Reagens weniger beständig ist als das salpetersaure, was aber nur bei extrem hohen MoO_3- und Strychnin-Konzentrationen der Fall ist, womit anfänglich eine höhere Empfindlichkeit angestrebt wurde. Bei weniger konzentrierten Reagenzien verschwinden die Unterschiede fast vollständig. Die Versuche mit hochkonzentrierten Lösungen ließen den kleinen Empfindlichkeitsabfall beim salpetersauren Reagens unmittelbar nach der Zubereitung schön zum Vorschein kommen (Tabelle 2). Demnach ist die aus der Literatur bekannte Beobachtung, wonach die Gelbfärbung des salpetersauren Reagens sich auch durch einen Empfindlichkeitsabfall bemerkbar macht, richtig, aber der Abfall ist unwesentlich, nach kurzer Zeit zu Ende und tritt lange Zeit nicht mehr auf. Wenn man also die von dieser Zeitreaktion eventuell verursachte Unsicherheit vermeiden will, muß man das frisch bereitete Reagens vor Benutzung etwa einen Tag stehen lassen und nachher durch ein trockenes Filtrierpapier filtrieren. Es ist daher sozusagen gleichgültig, mit welcher Säure man arbeitet, nur muß man, wenn man sich z. B. für HCl oder H_2SO_4 entscheidet, die Verhältnisse — Bildung von Heteropolysäuren und ihren Salzen, optimale Säurekonzentration —, etwa so wie es in dieser Arbeit für HNO_3 geschah, ebenfalls klären.

Mit steigender MoO_3-Konzentration steigt nach Abb. 5 die Empfindlichkeit der Methode, erfahrungsgemäß aber gleichzeitig auch die Schwankung der Meßwerte, was auf die Mitfällung einer steigenden Menge von $H_8[Mo_{12}O_{40}]$ oder $[MoO_3]_x$ zurückgeführt werden kann. Daher das verschobene Verhältnis zwischen P und Mo bei 0,75 Mol MoO_3/l in Tabelle 3 und wahrscheinlich die widersprechenden Angaben von *Duval*[10] und *Embden*[1]. Aus Abb. 9 kann man entnehmen, daß die Reaktion einen mehr als 100fachen MoO_3-Überschuß (für P berechnet) benötigt, und zwar einen um so größeren, je kleiner die zu bestimmende Phosphormenge

ist. Die Löslichkeit des Heteropolysalzes hängt natürlich auch von der Säurekonzentration ab, so daß man bei 0,8-n HNO_3-Überschuß unterhalb $4 \cdot 10^{-3}$, bei 0,4-n HNO_3-Überschuß jedoch unterhalb $2 \cdot 10^{-3}$ Mol MoO_3/l keine Trübung erhalten kann, unabhängig davon, wieviel P zwischen 10^{-6} und 10^{-1} Grammatom/l zugegeben wurde. Die Gründe für die Maxima in Abb. 9 konnten einstweilen nicht gefunden werden.

Nach Abb. 6 liegt die günstigste Wellenlänge der Trübungsmessung etwas oberhalb 500 nm, weshalb man am vorteilhaftesten mit dem S 53-Filter des Pulfrichphotometers mißt. Zur Erreichung einer größeren Genauigkeit soll man die Messungen gegen eine Blindprobe als Vergleichflüssigkeit vornehmen, da die Eigenfarbe des Reagens beim Messen gegenüber Wasser störend wirken kann.

Eine höhere Temperatur bewirkt nach Abb. 7 schnellere Koagulation, weshalb niedere Temperaturen vorzuziehen sind. Zwischen 15 und 20° C erhält man gute Ergebnisse, wenn man dafür sorgt, daß die gewählte Temperatur nicht mehr als um $\pm$ 1° C schwankt, was mit einem einfachen Wasserbad befriedigend erzielt werden kann, und daß weiters die Probelösung, das Reagens und das zur Auffüllung gebrauchte Wasser vorher auf dieselbe Temperatur gebracht werden. Natürlich müssen die aufgefüllten, durchgeschüttelten Lösungen, das heißt die sich entwickelnden Suspensionen, bis zur Messung in dem auf die gewählte Temperatur eingestellten Wasserbad verbleiben.

Das elegante Verfahren von *Rauterberg*[5] für die Zubereitung des Reagens durch unmittelbare Lösung des MoO_3 in H_2SO_4 ist gut, hat aber nicht die entscheidende Wirkung, die ihm vom Autor zugeschrieben wird. Mittels HCl oder HNO_3 kann man bekanntlich nicht denselben Weg beschreiten; das ist aber auch nicht nötig, weil die Gegenwart von wenig Na^+, das durch die Auflösung des MoO_3 mit Hilfe von Na_2CO_3 oder NaOH in die Molybdänsäurelösung hereingebracht wird, gar nicht stört und für die Schwankung der Meßwerte keinesfalls verantwortlich gemacht werden kann. Von der Verwendung von viel Na^+, etwa in Mengen, wie sie von *Kleinmann*[4] vorgeschrieben werden, möchten wir wegen der dadurch verursachten schnelleren Koagulation abraten. Möglicherweise wurde die angebliche Schwankung der Meßwerte vom Autor durch ein präziseres Arbeiten, aber nicht durch die Zugabe von Na_2SO_4 behoben.

Über die Empfindlichkeit der Methode geben uns die Kurven der Abb. 11 ein anschauliches Bild. Sie können infolge der Küvettenanordnung beim Pulfrichphotometer und wegen der langsameren Keimbildung und Kristallisation bei niedrigeren und der schnelleren Koagulation bei höheren P-Konzentrationen eine S-Form annehmen, was aber bei den niedrigen P-Werten durch längere Entwicklungszeit oder Impfen mit einer bekannten kleinen P-Menge behoben werden kann. Man sieht aus

den Kurven, daß 0,02 bis 0,03 μg, das heißt 10^{-6} Grammatom P/ml bereits erfaßt werden können.

Im Sinne der obigen Darlegungen kann nun für die Zubereitung der Reagenzien und die Bestimmung von P in Standardlösungen die folgende Methodik als zweckmäßig empfohlen werden.

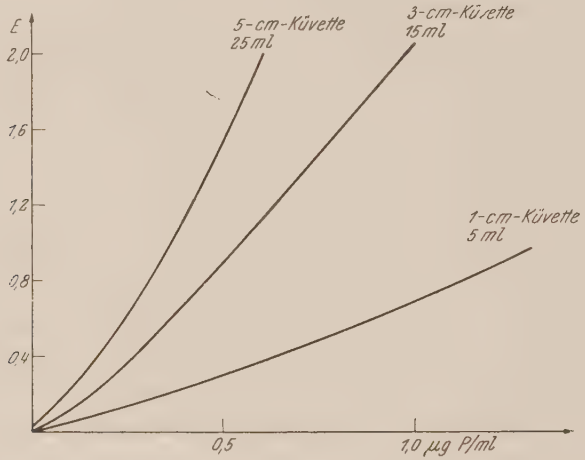


Abb. 11. Eichkurven für die turbidimetrische P-Bestimmung mit verschiedenen Küvetten, gegen Wasser gemessen. Konzentrationen der Suspension: 0,02 Mol MoO_3/l; 0,017 Mol $NaNO_3$/l; $8 \cdot 10^{-4}$ Mol Strychnin/l und 0,8-n HNO_3

Reagenzien

1. *MoO_3*, Gesamtverunreinigungen $\leqq 0{,}02\%$. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ p. a. wird durch 16stündiges Glühen bei 550° C zu MoO_3 zersetzt, in überschüssigem NH_4OH gelöst, die Lösung filtriert, in Gegenwart von Kongorot, das heißt bis $p_H = 5$ mit HCl neutralisiert und die ausgeschiedene Molybdänsäure durch Zentrifugieren abgeschieden. Aus dieser Säure wird dann mit sehr geringem NH_4OH-Überschuß eine heißgesättigte Ammoniummolybdatlösung zubereitet und durch Abkühlen und Luftdurchblasen das Ammoniummolybdat auskristallisiert. Nach nochmaliger Umkristallisation aus heißgesättigter Lösung wird das Präparat bei Zimmertemperatur getrocknet und bei 550 bis 600° C 16 Stunden lang (im Falle von etwa 500 g) geglüht. Die Reinigung durch Sublimation ist überflüssig.
2. *Na_2CO_3* p. a.
3. *Strychninnitrat*, Pharmacop. Hungarica V.
4. *8-n HNO_3*, aus konz. HNO_3 p. a.
5. *Destilliertes Wasser* von $\geqq 2 \cdot 10^5$ Ohm · cm spez. Widerstand.

Statt HNO_3 kann auch H_2SO_4 oder HCl gleicher Normalität und Reinheit verwendet werden, selbstverständlich immer mit dem entsprechenden Strychninsalz gepaart. Entscheidet man sich z. B. für H_2SO_4, dann kann die Auflösung des MoO_3 nach *Rauterberg*[5] unmittelbar in H_2SO_4 erfolgen, oder man nimmt Mo-Draht von möglichst kleinem Durchmesser und löst diesen in H_2SO_4 auf.

6. *Strychninmolybdänsäure.* 7,2000 g MoO_3 und 2,2631 g Na_2CO_3 werden auf der analytischen Waage in ein 250-ml-Becherglas hoher Form eingewogen, mit einem Uhrglas bedeckt und durch die Öffnung bei der Ausgußstelle aus einer Pipette mit 80 ml Wasser versetzt. Nun wird so lange erwärmt, bis alles MoO_3 in Lösung geht. Nach Abkühlen wird die Lösung in einen 250-ml-Meßkolben gebracht, mit wenig Wasser nachgewaschen, unter Umschwenken mit 130,3 ml 8-n HNO_3 und 20 ml genau 2%iger Strychninnitratlösung vermischt und schließlich auf 250 ml aufgefüllt. Man erhält ein Reagens, das 0,2 Mol MoO_3/l, 0,173 Mol $NaNO_3$/l, 0,004 Mol Strychninnitrat/l und 4-n HNO_3/l enthält. Nach eintägigem Stehen wird das fertige Reagens zur Aufbewahrung durch ein trockenes Papierfilter in eine braune Glasflasche filtriert.

Ausführung der Phosphorbestimmung in Standardlösungen

Von einer Na_2HPO_4-Standardlösung werden 0 bis 1 ml 0 bis 25 μg P in einen 25-ml-Meßkolben gegeben, mit Hilfe einer Bürette werden 3,7 ml 8-n HNO_3 von 20° C und aus einer Pipette 2,5 ml Strychninmolybdänsäure von 20° C hinzugefügt. In schneller Folge wird umgeschwenkt, mit Wasser von 20° C bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und der Meßkolben zur Entwicklung der Trübung für 1 Stunde

Tabelle 4. Genauigkeit der Methode

Nr.	Einwaage in μg P/25 ml	$E_{3\,cm}$ Mittel von fünf Trommelablesungen	Gefunden μg P	Fehler %
1	12,00	1,210	11,67	— 2,75
2	12,00	1,258	12,14	+ 1,17
3	12,00	1,272	12,28	+ 2,33
4	12,00	1,257	12,14	+ 1,17
5	12,00	1,260	12,16	+ 1,33
6	12,00	1,238	11,95	— 0,42
7	12,00	1,270	12,26	+ 2,17
8	12,00	1,240	11,97	— 0,25
9	12,00	1,238	11,95	— 0,42
10	12,00	1,250	12,07	+ 0,58
11	12,00	1,225	11,83	— 1,42
12	12,00	1,240	11,97	— 0,25
13	12,00	1,240	11,97	— 0,25
14	12,00	1,246	12,03	+ 0,25
15	12,00	1,220	11,78	— 1,83
16	12,00	1,253	12,10	+ 0,83
17	12,00	1,210	11,67	— 2,75
18	12,00	1,235	11,92	— 0,67
19	12,00	1,260	12,16	+ 1,33
20	12,00	7,243	12,00	—
21	6,00	0,645	6,17	+ 2,83
22	3,00	0,295	2,85	— 5,00
23	1,00	0,093	0,92	— 8,00

in ein Wasserbad von 20° C gebracht. Schließlich wird nach 1 Stunde die Extinktion mit dem Pulfrichphotometer, vorteilhaft unter Benützung von 3-cm-Küvetten und des S 53-Filters, gegen eine ebenfalls 1 Stunde lang gestandene Blindprobe gemessen. Im Falle von Serienmessungen können z. B. 12 Proben so analysiert werden, daß man die Lösungen in Zeitspannen von je 5 Minuten anfertigt und nach einstündigem Stehen in gleichen Zeitspannen mißt.

In der Literatur wird öfters erwähnt, daß mit dieser Methode manchmal unerklärlich stark abweichende Extinktionswerte erhalten werden. Wir haben deshalb mit demselben Reagens 20 Tage hindurch täglich fünf Analysen durchgeführt. Es wurden aber keine abweichenden Extinktionswerte erhalten, weshalb wir in Tabelle 4 nur die erste Analyse von jedem Tag wiedergeben. Man sieht, daß die Methode nicht nur bezüglich der Empfindlichkeit, sondern auch der Genauigkeit den meisten kolorimetrischen und anderen Phosphorbestimmungsmethoden überlegen ist.

Über die Anwendung der Methode zur Bestimmung von Phosphorspuren in Wolfram und anderen Metallen werden wir demnächst an anderer Stelle berichten. Wir danken Herrn Direktor *F. Kőmüves* für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Die bekannte Methode der Phosphorspurenbestimmung mittels Strychninmolybdänsäure wurde kritisch untersucht und besonders die Auswirkung von Konzentrationsänderungen der Säure-, Strychnin- und Molybdänbestandteile der getrübten Lösung geprüft. Außerdem waren auch der Einfluß der Temperatur, verschiedener, der Suspension zugefügter Verbindungen und die Analyse der in Gegenwart von HNO_3 entstandenen Niederschläge Gegenstand der Versuche. Bei einer bestimmten HNO_3-Konzentration konnte ein stabiles Salz der Zusammensetzung $Strychnin_3[N(Mo_{12}O_{40})]$ isoliert werden, während das analoge, zur Messung dienende $Strychnin_3[P(Mo_{12}O_{40})]$ bei einer viel höheren Säurekonzentration am stabilsten ist. Auf Grund der Untersuchungen wird die vorteilhafteste Arbeitsmethodik zur Phosphorbestimmung angegeben, mit der befriedigende und nicht schwankende Ergebnisse erhalten werden können.

Summary

The familiar method for determining traces of phosphorus by means of strychnine-molybdic acid was critically studied. Special attention was given to the effect of concentration changes of the acid-, strychnine-, and molybdenum constituents of the turbid solution. In addition, the influence was studied of temperature, of various compounds added to the suspension, and the analysis of the precipitates appearing in the presence of nitric acid. At a given HNO_3

concentration, it was possible to isolate a stable salt of the composition strychnine$_3$[N(Mo$_{12}$O$_{40}$)] whereas the analogous Strychnine$_3$[P(Mo$_{12}$O$_{40}$)] serving for the determination is most stable at a much higher concentration of acid. The most advantageous working procedure based on the studies is given for the determination of phosphorus, with which the results are satisfactory and without variation.

Résumé

La méthode connue de détermination de traces de phosphore au moyen de l'acide strychnine-molybdique a été soumise à une étude critique; en particulier on a contrôlé l'action des variations de concentration de l'acide, de la strychnine et du molybdène dans la solution trouble. En outre, l'influence de la température, de l'addition de différentes combinaisons à la suspension et l'analyse du précipité en présence d'acide nitrique ont été également l'objet de recherches. Pour une concentration déterminée d'acide nitrique il a été possible d'isoler un sel stable dont la composition correspond à la formule (strychnine)$_3$[N(Mo$_{12}$O$_{40}$)] tandis que le sel servant aux déterminations a pour formule (strychnine)$_3$[P(Mo$_{12}$O$_{40}$)] et n'est stable que pour une concentration d'acide beaucoup plus élevée. Les recherches ont permis de mettre au point la technique de travail la plus avantageuse pour la détermination du phosphore qui permette d'obtenir des résultats satisfaisants et sans fluctuation.

Literatur

[1] *W. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Band Va. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1953. S. 72.

[2] *I. Pouget* und *D. Chouchak*, Bull. soc. chim. France **5**, 104 (1909).

[3] *P. A. Kober* und *G. Egerer*, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 2373 (1915).

[4] *H. Kleinmann*, Biochem. Z. **174**, 43 (1926).

[5] *E. Rauterberg*, Mikrochem. **10**, 467 (1932).

[6] *W. Koch*, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **2**, 37 (1938).

[7] *C. D. Hodgman*, Handbook of Chemistry and Physics. Ohio: Chemical Rubber Publ. Co. 1949.

[8] *H. J. Emeléus* und *J. S. Anderson*, Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1954. S. 191.

[9] *F. Hein*, Chemische Koordinationslehre. Leipzig: S. Hirzel. 1950.

[10] *C. Duval*, Inorganic Thermogravimetric Analysis. Amsterdam-London-New York-Princeton: Elsevier. 1953. S. 132.

Aus dem Forschungsinstitut für die nachrichtentechnische Industrie, Tungsram, Budapest

Die schnelle Mikrobestimmung von Natrium, Kalium und Lithium in Gläsern mit dem Flammenphotometer

(Kurze Mitteilung)

Von

A. J. Hegedüs und **M. Dvorszky**

(Eingegangen am 21. Juli 1958)

Im Juni 1954 mußten wir eine größere Menge verschiedener Glasproben dringend auf Na_2O und K_2O analysieren. Im Besitz des Zeiss-Flammenphotometers Modell III, haben wir die Aufgabe auf flammenspektralanalytischem Wege gelöst.

Von einer größeren Menge (etwa 1 bis 2 g) der feinzerriebenen Glasprobe (Reibschale aus Sinterkorund) wurden auf der analytischen Waage 20 bis 50 mg in eine kleine Pt-Abdampfschale eingewogen, mit 1 ml destillierter, konz. Flußsäure p. a. versetzt und unter der Infrarotlampe fast vollständig eingedampft. Nun wurden 10 Tropfen konz. Salpetersäure p. a. hinzugefügt und vollständig eingetrocknet. Darauf wurde der Trockenrückstand mit 2 ml 10%iger Salpetersäure gelöst, je nach dem erwarteten Na- bzw. K-Gehalt in einem entsprechenden Meßkolben auf 50 bis 250 ml verdünnt und zerstäubt. Die Messung selbst erfolgte mit Hilfe von annähernd ähnlich zusammengesetzten Eichlösungen und von Jenaer SIF 589a- bzw. 768a-Interferenzfiltern[1,2].

Man kann natürlich, jeweils unter Berücksichtigung des Blindwertes, größere Mengen von HF und HNO_3 anwenden, den Aufschluß gleich mit einem Gemisch von HF und HNO_3 beginnen oder am Ende mit HNO_3 zweimal eindampfen, wenn dies nötig sein sollte.

Diese einfache Methode wurde vom Laboratorium der Glasfabrik der Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-Aktiengesellschaft „Tungsram" noch im selben Jahr übernommen und hat sich seither dort in den Händen von Herrn *J. Dér*, *J. Molnár* und besonders *T. Kelen*, durch tausende Glasanalysen aller Art erprobt, sehr gut bewährt, hinsichtlich sowohl der außerordentlichen Schnelligkeit als auch der Genauigkeit.

Fehler, Unregelmäßigkeiten, aus der Reihe fallende Analysenergebnisse usw. konnten stets auf apparative (Zerstäuberverstopfung, am häufigsten Ermüdung des Photoelementes, Änderung der Galvanometerempfindlichkeit usw.) und nicht auf methodische Ursachen zurückgeführt werden. Eine große Einwaage[3] ist unserer Ansicht nach überflüssig. Man kann auch mit kleinen Einwaagen genügend genau arbeiten[4], abgesehen davon, daß der Aufschluß im Falle kleiner Einwaagen viel leichter vonstatten geht.

Herr *T. Kelen* hat die Methode mit Hilfe des SIF 670a-Interferenzfilters per analogiam auch für die Bestimmung des Li erfolgreich benutzt. Mit der Hegemann-Pfabschen Methode[5] hat er dagegen, weniger wegen Zerstäuberverstopfung[4] als vielmehr wegen zu starker Untergrundstrahlung und zu hoher Blindwerte, nicht die besten Erfahrungen gemacht.

Literatur

[1] *E. Pungor* und *A. J. Hegedüs*, Magyar Kémikusok Lapja **9**, 178, 201 (1954).

[2] *R. Herrmann*, Flammenphotometrie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956.

[3] *F. Hegemann*, *H. Kostyra* und *B. Pfab*, Glastechn. Ber. **30**, 14 (1957).

[4] *I. Unger* und *L. Unger*, Glastechn. Ber. **29**, 15 (1956).

[5] *F. Hegemann* und *B. Pfab*, Glastechn. Ber. **28**, 437 (1955).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Activities of the Metropolitan Microchemical Society of New York 1957—1958*

During the 1957–58 season, 21 new members were elected to the Society. As of May 1958, the Society now has a total of 246 members.

Officers for 1957–58 were: Chairman, Mr. *Alfonso G. Mistretta*; Chairman-Elect, Dr. *Herbert K. Alber*; Secretary, Mr. *Erick R. Hoffman*; and Treasurer, Mr. *William Guldner*.

The first regular meeting of the season was held in October at the Central Research Laboratories of the Celanese Corporation of America, Summit, N. J. Mr. *Henry Johnson*, Safety Engineer, Celanese Corporation of America gave a dynamic talk with demonstrations entitled "Fire Facts" which delt with safety in the laboratory. The lecture was of interest even to men of long years of experience, since the more subtle causes of fires and explosions were discussed. Prior to the talk, a tour of the laboratories together with the showing of a motion picture "A Better Tomorrow" took place. The meeting ended with refreshments and dinner at Garden Terrace in Hotel Surburbon, Summit, N. J.

The next five meetings were held at the American Museum of Natural History in New York City.

A panel discussion on "Sampling in Microanalysis" was held at which Dr. *A. A. Benedetti-Pichler*, Queens College, N. Y., was the first speaker. He reviewed the fundamental relationships having to do with the mathematical theory of sampling. Dr. *Ernest Wollish*, Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., discussed the specific problems which occur in the pharmaceutical industry. Mr. *James Wiberley*, Socony Mobil Oil Co., Brooklyn, N. Y., pointed out the particular problems of sampling in the petroleum industry. He emphasized the predominance of liquid samples and the special interest in trace constituents. Mr. *Harold*

* Previous reports of the activities of this Society have been made by *L. K. Yanowski*, Chem. Eng. News **21**, 301 (1943); *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **34**, 112 (1948); *L. K. Yanowski* and *M. Cefola*, Mikrochem. **38**, 172 (1951); *L. K. Yanowski*, Mikrochem. **39**, 105 (1952); **40**, 285 (1953); Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1858; **1958**, 434.

Wadlow of Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, N. J., spoke of the special problems of the communications industry. He elaborated on the use of spot testing, contact prints, electrographic processes, and instrumentation such as x-ray fluorescence. These techniques have their own peculiar sampling problems.

Mr. *James Wiberley*, Socony Mobil Oil Co., Brooklyn, N. Y., was the speaker on "Elementary Analysis Using Radiation Sources". He pointed out how methods involving the many different types of radiation will threaten to displace analysts. The sulfur method utilizing ^{55}Fe was cited as an example. In about five minutes one can analyze a sample containing from 1 to 0.1% sulfur to plus or minus 0.05%. Electron back scattering and neutron activation were also explained.

A second panel discussion was held on the topic of "Preparation of Samples for Analysis". The subject was introduced by Dr. *Herbert K. Alber*, Arthur H. Thomas Co., Philadelphia, Pa. He mentioned some of his work on the identification of pigments and binders in paintings of old masters. The use of the Donau dish for micro extraction was explained. Dr. *Al Steyermark*, Hoffmann-La Roche, Nutley, N. J., covered many examples out of his vast experience. He mentioned some very unusual cases of solvates which made it very difficult to convince the organic chemist of the accuracy of the analysis. Other techniques, such as the very efficient Hooker method of recrystallization using an Erlenmeyer flask were discussed. Dr. *Nicholas D. Cheronis*, Brooklyn College, N. Y., was the last speaker. He approached the problem from a broad philosophical viewpoint giving criteria for purity. He emphasized the particular difficulties in purifying liquids, tests for moisture, and the use of activated ion exchange columns.

"Aspects of the Problem of the Determination of Purity and Identity of Compounds" was the topic of Dr. *Nelson R. Trenner*, Sharpe-Dohme Division of Merck Inc., Glenolden, Pa. He showed that a specimen of matter shall be considered pure, if under specified conditions of examination, it behaves as a single compound. He stressed the use of the phase rule in testing purity, and with the use of ternary diagrams, pointed out some of the pitfalls of determining purity.

The third panel of the season "Balances and Weighing" was introduced by Mr. *Erik Hoffmann*, Ethicon Inc., Somerville, N. J., who presented a short history of microbalances by means of a collection of slides from the libraries of Dr. *Herbert K. Alber* and Dr. *Al Steyermark*. Dr. *Julius A. Kuck*, American Cyanamid Co., Stamford, Conn., gave a short classification of microbalances and also discussed the less common types such as the quartz fiber balances. A film on the Mettler Balance was shown by Mr. *F. C. Tobler*, Mettler Instruments, Inc., Heightstown, N. J. Mr. *Tobler* then elaborated on the unequal arm balance principle. Dr. *Lee*

Cahn, Cahn Instruments Co., Paramount, Cal., demonstrated the Cahn electrobalance for microchemical weighing.

As in the past, the final meeting of the season "Ladies Night" was held at Fordham University. The meeting was preceded by a mixer and dinner where the ladies were presented with a specially handmade ceramic article made by Mrs. *Erik Hoffman*. One of the distinguished guests present was Dr. *W. Zimmerman* of the University of Melbourne, Australia, who was on his way to Birmingham, England. The speaker of the evening was Mr. *O. C. Holland*, Director of Advertising, Printing Ink Division, Interchemical Corp., N. Y. Mr. *Holland* gave a highly interesting and fast moving lecture demonstration on "The Magic of Color."

The Thirteenth Annual Symposium was held on March 21st and 22nd at the American Museum of Natural History. Mr. *Howard Francis*, Jr., Pennsalt Chemicals Corp., Research Laboratories, Philadelphia, Pa., was Chairman of the Symposium and arranged the following program:

"Lower Limits of Identification of Organic Compounds, III" by Dr. *Nicholas D. Cheronis* and Mr. *Victor Levy*, Brooklyn College, Brooklyn, N. Y. Professor *Cheronis* described the continuation of his work on the fractionation and rigorous identification of the components of various organic mixtures. The inability of infrared alone to prove identity of derivatized members of homologous series was illustrated by examples.

"Micro Manipulation" by Dr. *Charles J. Umberger*, City of New York, Chief Medical Examiners Office, New York City, N. Y. This paper presented the technique and equipment utilized in micromanipulation with particular reference to toxicological investigations.

"Chromatography" by Dr. *William L. Porter*, U. S. Dept. Agriculture, Eastern Utilization Research and Development Division, Philadelphia, Pa. This speaker reviewed the status of Chromatography. Several techniques in solving the problems of separation were described. He pointed out that failure in separating a sample into two or more fractions was not sufficient evidence of homogeneity. The appearance of two fractions from a known pure substance was also discussed.

"Project Vanguard" by Mr. *Robert Baumann*, Chief of the Satellite Structures Group of Project Vanguard, U. S. Naval Research Laboratory, Washington, D. C. Mr. *Baumann* reported on the function and place of Project Vanguard in the International Geophysical Year program. The problems of design and construction were presented. The data as received from Vanguard I, while still insufficient for a complete interpretation, was presented. The conditions of space as obtained from the various satellites were reviewed. The practicability of a television equipped satellite was described.

"Some Further Notes on the Rapid Micro Dumas Determination" by Mr. *Grant M. Gustin*, Celanese Corp. of America, Summit, N. J.

The speaker discussed the use of purified carbon dioxide and a novel Vigreaux type nitrometer which has shortened the time of the determination to six minutes.

"Micro Determination of Functional Groups by Aquametry" by Dr. *T. S. Ma*, Brooklyn College, Brooklyn, N. Y., and Miss *Barbara Hensle*, Ciba Pharmaceutical Products, Inc., Summit, N. J. Miss *Hensle* presented this paper in which she used the Karl Fischer reagent as a means of determining the functional groups on a micro level.

"EDTA as a Microanalytical Reagent" by Dr. *A. J. Barnard*, Jr., Dr. *W. C. Brood*, J. T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, N. J. and Dr. *Hermann Flaschka*, Dept. of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, N. C. Dr. *Barnard* presented in great detail the use of EDTA as a microanalytical reagent.

"Detection and Identification of Halides in Organic Compounds" by Dr. *Eugene E. Gansel*, Ansco Division of General Aniline and Film Corp., Binghamton, N. Y. This paper described a new method for decomposing organic halides by fusion with zinc and lithium carbonate.

"A Rapid Method for Organic Halogen Determination with Sodium Biphenyl" by Mr. *C. E. Bennett* and Dr. *F. J. Debbrecht*, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del. Dr. *Debbrecht* explained a new method developed to determine organic halogens by treatment with sodium biphenyl followed by a potentiometric titration with silver nitrate. Mixed halides may be determined simultaneously. In determining the fluoride content, the use of the bismuth—bismuth fluoride electrode and titration with calcium nitrate were discussed.

The symposium was concluded with a round table discussion on the carbon and hydrogen determination. Dr. *Julius A. Kuck*, American Cyanamid Co., Stamford, Conn., acted as moderator and the members of the panel were: Mr. *Richard J. Zahner*, Socony Mobil Oil Co., Inc., Paulsboro, N. J., Dr. *Clyde L. Ogg*, U. S. Dept. of Agriculture, Eastern Utilization Research and Development Division, Philadelphia, Pa., and Dr. *Herbert K. Alber*, Arthur H. Thomas Co., Philadelphia, Pa. Mr. *Zahner* discussed the advantages of Körbl's silver permanganate combustion tube packing. Dr. *Ogg* presented the use of semi-micro methods and the problem of the real value of hydrogen results. Dr. *Alber* discussed the equipment needed to perform the carbon and hydrogen determination and also described a new type high temperature furnace. Many interesting comments and questions were offered from the floor.

A "gadget" exhibit was held during the entire symposium and all persons were invited to bring their gadgets for exhibit and demonstration.

Leo K. Yanowski
Fordham University
Historian, Metropolitan Microchemical Society

Analytical and Microchemical Group of the Philadelphia Section of the American Chemical Society Observes Its Twentieth Anniversary

The Philadelphia Analytical and Microchemical Group is now celebrating its twentieth year of meetings. This group was one of the first, if not the first, in the local sections of the American Chemical Society. The formation of the group was inspired by a few microchemists who wished to encourage exchange of information among local analytical chemists and to furnish a medium for programs of value to them.

The embryo group met with Dr. *W. B. Meldrum*, then Chairman of the Philadelphia Section, A. C. S., to discuss the possibility of affiliation of the group with the Section. A formative meeting was held on December 14, 1937, and following a discussion those present voted to become a sub-group of the Philadelphia Section rather than to attempt independent operation. This affiliation has become one of the most valuable assets of the Group, thanks to the sponsorship of the officers of the Section.

At a preliminary meeting, Dr. *Herbert K. Alber* was elected chairman and Dr. *William G. Batt* was elected secretary. On January 20, 1938, the first formal meeting was held after the Section meeting at Franklin Institute, Philadelphia. The late hour of the meeting of necessity limited the time for activities of the Group. For the past several years, separate meetings have been held at the Philadelphia College of Pharmacy and Science, the Philadelphia Textile Institute, the Engineers' Club of Philadelphia and, more recently, the University of Pennsylvania. A dinner in honor of the speaker is held at a near-by restaurant preceding the lecture meeting.

Recently, several more groups in other chemical fields have been formed. All of the groups meet jointly a number of times a year as the Section Meeting, so that ideas may be exchanged between members in different branches of chemistry.

Members of the group who have held the office of chairman are:

Dr. *H. K. Alber*	1938–40	Dr. *W. B. McNabb*	1949–50
Dr. *A. Osol*	1940–41	Dr. *O. D. Shreve*	1950–51
Dr. *F. T. Tyson*	1941–42	Mr. *A. B. Sample*	1951–52
Prof. *W. H. Hughes*	1942–43	Dr. *W. Clavan*	1952–53
Dr. *C. O. Willits*	1943–44	Dr. *J. N. Bartlett*	1953–54
Dr. *C. L. Ogg*	1944–45	Mr. *W. C. Ellenbogen*	1954–55
Dr. *P. J. Elving*	1945–46	Mr. *H. Baum*	1955–56
Dr. *C. W. Nash*	1946–47	Mr. *J. A. McNeilly*	1956–57
Dr. *W. L. Porter*	1947–48	Mr. *E. A. Pizzi*	1958
Dr. *H. K. Alber*	1948–49		

The office of secretary has been held by Dr. *W. G. Batt*, Mr. *A. B. Sample*, Dr. *F. J. Strong*, Miss *Ruth S. McCard*, Mr. *J. A. McNeilly*, Mr. *K. B. Streeter* and presently, Mr. *Sidney Alpert*.

The normal activities of the Group include five or six meetings during the year, with the May meeting held as an Open House Meeting, at a local industrial laboratory. This meeting usually includes several short papers on a subject of interest to the host laboratory, and a tour of the laboratories. The speakers at the rest of the meetings are normally chosen to cover the fields of greatest interest to the members of the Group. Some of the papers given before the Group recently have discussed such topics as: gas chromato-

graphy, photometric titrations, precipitation from homogeneous solution, ion exchange analytical methods, flame photometry, non-aqueous titrations, analysis of fluorine compounds, and radioactive tracers.

In September of 1954, a Symposium on Microchemistry was held at Convention Hall in Philadelphia, with joint sponsorship by the Philadelphia, South Jersey and Wilmington Analytical Groups.

A number of the members of the Philadelphia Analytical and Microchemical Group were instrumental in arranging the February 1957 Regional Analytical Symposium held at Convention Hall, Philadelphia. At this meeting we were privileged to hear Professor *Clement Duval*, Professor *Hermann Flaschka*, Dr. *Wolfgang Schöniger* and Dr. *Wolfgang Kirsten*.

A special anniversary meeting is being planned for December 1958 with the hope that some of the charter members and former officers will join with the present Group for this occasion. Mr. *E. A. Pizzi*, present Chairman of the Group, appointed Mr. *Joseph A. McNeilly* as Chairman of the Committee on Arrangements.

The Analytical and Microchemical Group feels that not only it is giving additional members experience in carrying on the work of the Section, but through its dinners, meetings, discussions, symposia and exhibitions it increases the value of membership in the Philadelphia Section of the American Chemical Society, and is of great assistance to the young analyst who may have to face problems on his own.

Kermit B. Streeter
Chairman-Elect
Analytical and Microchemical Group,
Philadelphia Section,
American Chemical Society

The Society for Analytical Chemistry

Ordinary Meeting of the Society

An Ordinary Meeting of the Society was held at 6.30 p. m. on Wednesday, October 1st, 1958, in the Lecture Theatre of the Royal Institution, 21 Albemarle Street, London W. 1. The Chair was taken by the President Dr. *J. H. Hamence*, M. Sc., F. R. I. C.

A Report on "The Use of Radiochemical Methods to Investigate the Recovery of Trace Elements from Organic Materials" was given by *T. T. Gorsuch*, B. Sc., A. R. I. C., with an introduction by *R. Spence*, C. B., Ph. D., D. Sc., on "Radiochemical Methods".

The work described in this report was the subject matter of the Society's first Research Scholarship and was done at Harwell under the guidance of *A. A. Smales*, B. Sc., F. R. I. C.

For many determinations of trace elements the destruction of organic matter is an essential preliminary. Over the years many arguments have taken place on the subject of possible losses in this operation. An extensive survey has been carried out by the application of radiochemical techniques which enable the problem to be studied in isolation. These methods include tracer techniques, activation analysis and γ-spectrometry. Information has been obtained on the recoveries of fourteen elements after both dry and wet oxidations and lead, mercury, zinc, copper and selenium have been

studied in more detail. In dry oxidations the temperature of ashing, the organic and inorganic constituents of the sample, the ashing aid, the nature of the trace element and the material of construction of the reaction vessel have all been found to affect the recoveries obtainable. Wet oxidation methods are far less prone to such variation.

Ordinary Meeting of the North of England Section

An Ordinary Meeting of the North of England Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 2.15 p. m. on Saturday, October 4th, 1958, at the City Laboratories, Mount Pleasant, Liverpool. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *A. N. Leather*, B. Sc., F. R. I. C.

The meeting took the form of a discussion on "Laboratory Balances" opened by *J. G. Lunt*, B. Sc., F. R. I. C. (Research Laboratories, Co-operative Wholesale Society Ltd.) and *G. F. Hodsman*, B. Sc., Ph. D. (Oertling Ltd.)

Ordinary Meeting of the Midlands Section

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, October 8th, 1958, in the Technical College, The Butts, Coventry.

A discussion on "The Determination of Trace Impurities in Metals" was opened by *B. Bagshawe*, A. Met., and *W. T. Elwell*, F. R. I. C.

"Determination of Trace Impurities in Ferrous Metals", by *B. Bagshawe*, A. Met., Brown-Firth Research Laboratories.

The use of group separations as concentration procedures was described. Specialised applications of other separations and mercury-cathode electrolysis had been devised for the determination of traces of aluminium, zirconium, titanium, vanadium and other elements. A section of the lecture was devoted to applications of solution spectrography, and the author concluded by describing colour reactions for the determination of traces of cobalt, molybdenum, aluminium, silicon, boron, chromium and lead.

"Determination of Trace Impurities in Non-Ferrous Metals", by *W. T. Elwell*, F. R. I. C., I. C. I. (Metals Division) Ltd.

The application of established colorimetric and polarographic procedures was discussed and reference was made to conventional spectrographic methods of analysis. Spectrographic analysis involving "carrier distillation" and the direct examination of solutions was described. The potentialities of atomic absorption spectroscopy and of mass spectrometry were also discussed and practical examples were quoted.

Ordinary Meeting of the Midlands Section

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Tuesday, October 14th, 1958, in the Gas Showrooms, Nottingham. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *R. Belcher*, F. R. I. C., F. Inst. F.

A discussion on: "The Identification of the New Permitted Food Colours" was opened by *P. S. Hall*, F. R. I. C.

The methods and techniques for the extraction and identification of colouring matter in food were critically examined. Included in the discussion was some of the work of a committee appointed by the Association of Public Analysts to study the problem.

The procedure recommended was isolation by dyeing on wool; followed by identification by paper chromatography. A number of suitable solvents were described and the behaviour of the permitted food colours had been investigated. The absorption spectrum of the unknown colour may provide additional evidence.

Chemical tests were sometimes of assistance, and a classification scheme was described.

Ordinary Meeting of the Scottish Section

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.15 p. m. on Wednesday, October 15th, 1958, at the Kenilworth Hotel, 5 Queen Street, Glasgow, C. 1. The Chair was taken by the Vice-Chairman of the Section, Mr. *A. N. Harrow*, A. H.-W. C., F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"The Determination of Acidity in Dark Lubricating Oils", by *W. Gibb*, B. Sc., Ph. D., A. R. I. C., A. R. C. S. T., A. M. Inst. F., and *H. Gibson*, B. Sc. (Dept. of Chemical Technology, Royal College of Science and Technology, Glasgow).

In the course of work on the oxidative deterioration of lubricating oils it has been necessary to determine weak acids in the dark oxidised material. Consideration has been given to the various available methods and in particular to those most suitable to non-aqueous media. Attempts have been made to combine the determination of acidic constituents with that of substances containing a carbonyl group.

"Volumetric Analysis of Stannous and Total Tin in Acid-soluble Tin Compounds", by *J. D. Donaldson*, B. Sc., and *Wolfgang Moser*, B. Sc., A. R. I. C. (Dept. of Chemistry, The University, Aberdeen).

The volumetric procedures and the apparatus described permit the accurate determination of stannous and total tin in acid-soluble tin compounds. Results were referred to a recognised primary standard (arsenious oxide) and all standard solutions are stable indefinitely. All difficulties due to the oxidation of stannous tin, whether by atmospheric oxygen or by oxygen dissolved in the titrant, are overcome by apparatus design without recourse to empirical standards such as tin metal or to empirical additives such as titanous chloride.

London Discussion Meeting of the Microchemistry Group

The sixteenth London Discussion Meeting of the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Wednesday, October 15th, 1958, in the restaurant room of "The Feathers", Tudor Street, London, E. C. 4. The Chair was taken by Dr. *G. F. Hodsman*, B. Sc., A. Inst. P.

A discussion on "The Role of the Microchemist in Industry" was opened by Mr. *C. Whalley*, B. Sc., F. R. I. C. (Laporte Chemicals Ltd.) and Mr. *G. Ingram*, A. R. I. C. (Courtauld's Ltd.).

Meeting for Informal Discussion

A Discussion Meeting of the Biological Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Thursday, October 9th, 1958, in "The Feathers", Tudor Street, London, E. C. 4. The Chair was taken by the Chairman of the Group, Dr. *S. K. Kon*, F. R. I. C.

A discussion on "Strategy in the Assessment of Disinfectants" was opened by *G. Sykes*, M. Sc., F. R. I. C. (Head of Microbiology Division, Standards Department, Boots Pure Drug Co. Ltd.).

Société de chimie industrielle

Groupe de la chimie analytique

La séance de rentrée du Groupe de la Chimie Analytique de la Société de Chimie Industrielle a eu lieu le 9 octobre, sous la présidence de Monsieur *P. Toinet*, Président de la Société.

Le prix de Chimie Analytique de cette Société est remis officiellement à M. *G. Barrier*, Chef du Laboratoire d'analyses du Laboratoire d'essais de la Cie Saint-Gobain, au Centre d'Aubervilliers, puis le lauréat expose son travail:

Dosage de petites quantités d'hydrogène dans le Soufre, application au dosage de l'eau en présence d'anhydride sulfurique.

Le Soufre d'origine non volcanique contient des carbures d'hydrogène très difficiles à doser. Or, il est très important pour l'industrie de l'acide sulfurique, de pouvoir déterminer l'eau dégagée pendant la combustion du Soufre.

M. *Barrier* a mis au point une méthode qui consiste à brûler l'échantillon dans un courant d'O soigneusement désséché, à faire passer les gaz de la combustion sur un garnissage chauffé, constitué par du carbonate de sodium additionné de 5% de sulfate de calcium qui lui confère une bonne résistance mécanique. Le mélange fixe SO_2 formé, l'eau est recueillie dans des absorbeurs à perchlorate de Magnésium. Les dispositions nécessaires ont été prises pour éviter le départ des S imbrûlé.

La méthode permet de mesurer le titre d'un acide sulfurique avec une précision supérieure à celle du dosage à la soude.

Buchbesprechungen

E. Broda: **Radioaktive Isotope in der Biochemie.** (Einzeldarstellungen aus dem Gesamtgebiet der Biochemie. Neue Folge. Herausgegeben von *O. Hoffmann-Ostenhof*, III. Band.) Mit 30 Abb., davon 4 Tafeln mit 9 Einzelbildern und 13 Tabellen. VIII, 326 S. Wien: F. Deuticke. 1958. Ganzl. S 294,—.

Jedem, der dieses Buch liest, fällt zunächst die ungemein leicht verständliche Art auf, mit der man in die Isotopenmethode eingeführt wird. Für jene Naturforscher geschrieben, die mit Isotopen zu arbeiten beginnen wollen, setzt es nur die Kenntnis der elementaren Grundtatsachen voraus. Jene

Leser aber, die schon mit Isotopen arbeiten, finden eine vollständige Zusammenfassung der methodischen Möglichkeiten. Obwohl es kein Kompendium der bisher in dieser Richtung durchgeführten Arbeiten darstellt, ist man über die Anzahl der auch das Jahr 1957 umfassenden Zitate erstaunt. Die ersten Kapitel werden den Radioelementen, den Grundbegriffen und Grundlagen der Radiochemie gewidmet. Da das Buch für einen weiten Kreis bestimmt ist, werden auch solche moderne analytische und präparative Methoden beschrieben, die zum Rüstzeug jedes Chemikers gehören, auch wenn er nicht mit Radioisotopen arbeitet. Immer jedoch wird auf Besonderheiten, die beim Umgang mit Isotopen auftreten, hingewiesen. Es folgen Abschnitte über Isotopeneffekte, Strahlenchemie und -biologie, sowie Strahlenschutz. Ein Absatz wird der Messung der Radioaktivität gewidmet. Wenn auch der Rahmen des Buches eine ausführliche Beschreibung der Methoden nicht gestattet, so hat der Autor die verschiedenen Möglichkeiten zumindest erwähnt und die Literatur angegeben. Die Messung des Radiokohlenstoffes und Radiowasserstoffes wird gesondert behandelt. Während das IX. Kapitel noch Fragen allgemeiner Art behandelt, folgen in den nächsten Kapiteln zahlreiche Beispiele der Anwendung von Radioisotopen. Durch eine sehr glückliche Wahl der Beispiele beleuchtet der Autor ein großes Gebiet der Biochemie und geht sehr oft auf spezielle Fragen einzelner Teilgebiete ein. Meist handelt es sich um Probleme, deren Klärung durch Anwendung von Isotopen erfolgte. Das sich über 30 Seiten erstreckende Autoren- und Sachregister schließt mit einem Verzeichnis von Büchern und Sammelbänden. Das Buch stellt eine glänzende Lösung der gestellten Aufgabe dar, nämlich der Einführung in die Isotopentechnik. *A. Holasek*-Graz

Friedrich Cramer: **Papierchromatographie.** 4., stark erweiterte Aufl. Mit 91 Abb., 8 Farbtafeln, 1 Ausschlagtafel und mehreren Tabellen. 215 S. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1958. DM 21,—.

Wie sehr die Papierchromatographie in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen hat, spiegelt sich deutlich in dem Umfang des vorliegenden Buches wieder. Während die erste Auflage lediglich 81 Seiten aufwies, hatte die zweite und dritte Auflage bereits 136 und die jetzt erschienene vierte nicht weniger als 215 Seiten. Unter den Büchern über Papierchromatographie spielt der „Cramer" eine ähnliche Rolle, wie der „Gattermann" für den Organiker. Er vermittelt für eine Anzahl von Stoffklassen eine Reihe meist als narrensicher geltender Rezepte, die man unmittelbar, ohne erst viel in der Orginalliteratur lesen zu müssen, nacharbeiten kann. Dies gilt auch für die neue Auflage; die Anzahl der Literaturstellen hat sich dabei von etwa 400 auf 1000 erhöht. Auch diese Zahl bietet natürlich nur eine Auswahl der gesamten auf diesem Gebiet vorhandenen Literatur und jede solche Auswahl ist verständlicherweise subjektiv gefärbt. Der Autor beabsichtigte aber auch ausdrücklich nicht, etwas Ähnliches wie ein Handbuch zu schreiben, dafür gibt es z. B. das Buch von *Lederer* und *Lederer*.

Einige kleine Änderungen würden vielleicht dazu beitragen, den „Cramer" für den Benützer noch wertvoller zu machen. So ist trotz des vergrößerten Umfanges das Sachverzeichnis fast gleich geblieben und reicht für ein schnelles Nachschlagen nicht annähernd aus. Durch alle vier Auflagen wird die alte Dentsche „Landkarte" der Aminosäuren geschleppt; könnte man nicht auch eine bringen, bei der das doch jetzt viel häufiger verwendete Partridge-Gemisch zur Verteilung in der zweiten Dimension diente? Besonders bei den

Monosacchariden könnte man die Vorteile einer Mehrfachentwicklung stärker betonen, da man mit ihr leicht wesentlich bessere Auftrennungen erreicht, als man auf Tafel III zu sehen bekommt. Es ist ferner nicht richtig, daß man für die Hochvoltelektrophorese einen besonderen Aufwand benötigt; auch wird derjenige nicht viel Freude haben, der nach Seite 142 Purine am Papier mit diazotierter Sulfanilsäure nachzuweisen versucht.

Unabhängig davon ist das Buch eine wesentliche Hilfe für jeden, der auf dem Gebiet der Papierchromatographie zu arbeiten beginnt oder anfängt, eine Substanzklasse zu bearbeiten, deren Verhalten bei der Papierchromatographie er noch nicht aus eigener Erfahrung kennt. Der Erwerb der vorliegenden vierten Auflage rentiert sich in diesem Falle auch dann, wenn er bereits eine der früheren Auflagen besitzt. *H. Michl*-Wien

Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung. (Advances in Polymer Science.) Herausgegeben von *J. D. Ferry, C. G. Overberger, G. V. Schulz, A. J. Staverman, H. A. Stuart.* 1. Band, 1. Heft. Mit 31 Abb., 158 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1958. DM 29,80.

Die schon seit etlicher Zeit existierenden Fortschrittsberichte über Naturstoffe haben nun in der vorliegenden neuen periodischen Publikation ein Pendant bekommen, das zweifellos ein bestehendes Bedürfnis trifft. Jeder, der auf dem Gebiet der Hochpolymeren arbeitet, wird diese zusammenfassenden, reichlich mit Literaturangaben versehenen Darstellungen begrüßen. Im nun erschienenen ersten Heft berichten *H. Morawetz* über „Specific Ion Binding by Polyelectrolytes", *W. P. Slichter* über „The Study of High Polymers by Nuclear Magnetic Resonances", *W. Postelnek, L. E. Coleman* und *A. M. Lovelac* über „Fluorine Containing Polymers" und zuletzt *A. E. Woodward* und *J. A. Sauer* über „The Dynamic Mechanical Properties of High Polymers at Low-Temperatures". Es handelt sich also durchwegs um aktuelle und wichtige neue Arbeitsgebiete. Alle Autoren sind Amerikaner, daher liegt auch das Schwergewicht der Darstellung auf angelsächsischen Grundlagen, was gerade hier nicht so sehr ins Gewicht fällt, da die beschriebenen Gebiete hauptsächlich in den USA bearbeitet und entwickelt wurden. In weiteren Arbeiten wird man sich eine größere Berücksichtigung europäischer Studien wünschen, wie dies ja auch durch die Zusammensetzung des Herausgeberkonsortiums gewährleistet erscheint. Die Arbeiten des vorliegenden ersten Heftes erfüllen zweifellos den Zweck, Zusammenfassungen über Theorie, Technik und auch Ergebnisse bestimmter Arbeitsrichtungen zu geben. Man kann auf die weiteren Folgen dieser interessanten neuen Veröffentlichung gespannt sein. *J. Schurz*-Graz

Handbuch der Physik. Encyclopedia of Physics. Herausgegeben von *S. Flügge.* Bd. XXXIV: Korpuskeln und Strahlung in Materie. II. Mit 213 Fig., VIII, 316 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1958. Ganzleinen DM 78,—. (Bei Verpflichtung zur Abnahme des gesamten Handbuches Subskriptionspreis DM 62,40.)

Der erste Abschnitt dieses Bandes ist der Wechselwirkung langsamer Elektronen und Ionen mit Gasen gewidmet. Er bezieht sich auf jenen Energiebereich, in dem die beim Stoß übertragenen Energien mit den Bindungsenergien in den Atomen und Molekülen vergleichbar sind und diese einen wesentlichen Einfluß auf das Geschehen haben. Diese Abgrenzung sollte vielleicht am Anfang klarer herausgestellt werden. Das auffallendste Phäno-

men dieses Erfahrungsbereiches, der extrem kleine Wirkungsquerschnitt einiger Edelgase für Elektronen von etwa 1 eV Energie (Ramsauer-Effekt) wird besonders eingehend behandelt. Der Verfasser *R. Kollath*, ein früherer Mitarbeiter *Ramsauers*, gibt eine übersichtliche Darstellung der experimentellen Tatsachen und der wellenmechanischen Erklärung des Effektes. Hinsichtlich der Wechselwirkung der Ionen bemüht sich der Autor mit Erfolg, wenigstens eine klare Gliederung des Beobachtungsmaterials zu geben, da eine fundierte Theorie vor allem der Umladungserscheinungen noch nicht vorliegt.

R. D. Birkoffs Artikel über den Durchgang schneller Elektronen durch Materie ist durch die sehr zweckmäßige Auswahl des gebrachten Materials gekennzeichnet. Es wird völlig auf die Ableitung der quantenmechanischen Theorie verzichtet und nur das Resultat gebracht und dessen physikalische Bedeutung diskutiert. Dafür werden viele wichtige Daten in tabellarischer Darstellung wiedergegeben; gerade diese Benützbarkeit für praktische Arbeit soll ja einen Handbuchartikel kennzeichnen. Das Schwergewicht der Darstellung dieses umfangreichen Gebietes liegt auf der erst in jüngster Zeit näher untersuchten Wechselwirkung der schnellen Elektronen mit dem Plasma der Leitungselektronen in Metallen, der spektralen Verteilung der Energieverluste und der für alle Strahlungsschutzprobleme grundlegenden Elektronendiffusion durch dicke Schichten.

Das reizvolle Gebiet der Eigenschaften des Positroniums, dessen Entdeckung auf *M. Deutsch* zurückgeht, wird von *L. Simons* behandelt. Die Vernichtung dieses wasserstoffähnlichen Atoms durch Zwei- oder Dreiquanten-Ausstrahlung, Feinstruktur und Zeemann-Effekt der optischen Linien des Positroniums werden theoretisch und experimentell erörtert. Abschließend wird ein Überblick über die Arbeiten gegeben, die sich mit der Bildung von Positronium in dichten Medien befassen. Die Ausdrucksweise könnte an einigen Stellen etwas klarer sein.

G. Merzbacher und *H. W. Lewis* betrachten in ihrem Artikel über Röntgenstrahlenerzeugung durch schwere Teilchen die Effekte, die durch Ionisation innerer Elektronenschalen beim Aufprall auf ein Target mit Energien im MeV-Bereich entstehen. Ein kurzer Absatz ist der erst jüngst experimentell nachgewiesenen kontinuierlichen Röntgenbremsstrahlung schwerer Teilchen gewidmet.

Ganz auf die Bedürfnisse des Praktikers ist die folgende Darstellung des Energieverlustes geladener schwerer Teilchen in Materie von *W. Whaling* abgestellt. Der Energiebereich ist auf 10 MeV beschränkt. Die wichtigsten theoretischen Ansätze für die Reichweite-Energie-Relationen werden einleitend diskutiert; dann folgen 20 Seiten fast ausschließlich tabellarisch geordnete Meßwerte und Diagramme und Erläuterungen zu denselben, vor allem durch Wiedergabe der Meßwerte durch angenäherte semiempirische Funktionen. Ein Nachschlagartikel von enormem praktischem Wert, allerdings auf Kosten des physikalischen Gehaltes: nämlich der Vorgänge beim Durchgang der Partikel durch Materie.

Im letzten Aufsatz behandelt *R. D. Evans* den Compton-Effekt. Die Darstellung folgt in großen Teilen derjenigen in dem bekannten Lehrbuch des Autors. Dies ist jedoch keineswegs als Nachteil anzusehen, da es sich bei diesem Buch wohl um das derzeit beste moderne Kompendium der Kernphysik handelt. Die Klarheit der theoretischen Ableitungen und seiner bildlichen Illustration ist hervorragend. Vieles ist ausführlicher dargestellt als im Buch; besonders wurden experimentelle Details, wie z. B. die Originalexperimente von *A. H. Compton*, hinzugefügt. *P. Weinzierl*-Wien

B. Honigmann: **Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen.** (Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 4.) Mit 79 Abb. in 198 Einzeldarstellungen und 12 Tab. XII, 161 S. Darmstadt: Dr. D. Steinkopff. 1958. Kart. DM 36,—.

Ziel dieser Monographie ist nicht eine geschlossene Darstellung der Theorie über die Beziehungen zwischen Gleichgewichts- und Wachstumsformen, sondern die Behandlung der experimentellen Verfahren, die zum Studium dieses Themas notwendig sind. Demnach weicht der Aufbau des Bandes vom üblichen Schema insofern ab, als nach einer kurzen Einleitung, in der die Begriffe Gleichgewichts- und Wachstumsform, idealer und realer Kristall, Tracht und Habitus, einander gegenübergestellt und definiert werden, gleich die experimentellen Verfahren und Ergebnisse diskutiert werden, während sich der theoretische Teil als letztes Kapitel anschließt. So befaßt sich ein eigener Abschnitt mit den Methoden zur Züchtung von Einzelkristallen aus der Dampfphase, aus Lösungen und aus Schmelze, umfangreiche Tabellen geben Aufschluß über experimentell beobachtete Wachstumsformen an Substanzen verschiedener Bindungs- und Gittertypen. Von besonderem Interesse sind Ausführungen über den Einfluß von Fremdstoffen auf Wachstumsformen, wobei es zu Habitusänderungen kommt. Der Einfluß von Gitterstörungen an der Kristalloberfläche auf die Wachstumsform wird an Bildserien wachsender Urotropinkristalle demonstriert. An Hand der höchst eindrucksvollen Kugelwachstumsversuche sowie der Temperversuche bei schwankender und konstanter Temperatur werden Möglichkeiten zur Bestimmung der Tracht der Gleichgewichtsform aufgezeigt. Die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtsform selbst werden als noch nicht befriedigend dargestellt. Als Abschluß des experimentellen Teiles werden Methoden zur Messung der Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Kristallflächen, insbesondere in Abhängigkeit von der Übersättigung, angeführt und kurz auf licht- und elektronenmikroskopische Verfahren zur Untersuchung von Kristalloberflächen hingewiesen.

Die für das Verständnis unumgängliche Theorie erstreckt sich auf die vom idealen Gittermodell abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten und Regeln. So werden die Grundlagen für die Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtsform von *Gibbs-Wulff* und von *Stranski-Kaischew* ausführlich behandelt und an Rechenbeispielen erläutert. Das Kristallwachstum wird ebenfalls vom Modell des Idealkristalls her beleuchtet und ein Übergang zum Wachstum des Realkristalls gesucht. Der begrenzte Umfang der Monographie bringt es mit sich, daß manche in diesem Zusammenhang ebenfalls sehr interessante Frage nur gestreift werden kann bzw. eine etwas einseitige Behandlung erfährt.

Der Band ist reichlich mit schematischen Darstellungen, Photographien und Tabellen versehen, die das Eindringen in das Thema wesentlich erleichtern und die Lektüre anschaulich gestalten.

M. Brandstätter-Kuhnert-Innsbruck

Abkürzungen	Abbreviations	Abréviations
Acta Chem. Scand.	Acta Chemica Scandinavica	
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology	
Analyst	The Analyst	
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry	
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta	
Angew. Chem.	Angewandte Chemie (bis 1932 Zeitschrift für angewandte Chemie)	
Ann. Chem.	Liebigs Annalen der Chemie	
Ann. chim.	Annales de chimie	
Ann. Physik	Annalen der Physik	
Ann. physique	Annales de physique	
Arch. Biochemistry	Archives of Biochemistry	
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft	
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	
Ark. Kemi (Mineral. Geol.)	Arkiv för Kemi (Mineralogi och Geologi)	
Atti accad. Lincei (Rend.)	Atti della accademia nazionale dei Lincei (Rendiconti)	
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (bis 1944)	
Biochemic. J.	Biochemical Journal	
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift	
Biochim. Biophys. Acta	Biochimica et Biophysica Acta	
Bull. soc. chim. Belgique	Bulletin de la société chimique de Belgique	
Bull. soc. chim. biol.	Bulletin de la société de chimie biologique	
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société chimique de France	
Canad. J. Chem.	Canadian Journal of Chemistry	
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts	
Chem. and Ind.	Chemistry and Industry	
Chem. Ber.	Chemische Berichte	
Chem. Eng. News	Chemical and Engineering News	
Chemie	Die Chemie (1942—1945)	
Chem. Fabrik	Die chemische Fabrik (bis 1941)	
Chem. Industrie	Die chemische Industrie	
Chem. Ing. Techn.	Chemie-Ingenieur-Technik	
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad	
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt	
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung	
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Paris	
Exper.	Experientia	
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana	
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta	
Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition (bis 1947)	
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society	
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry	
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education	
J. Chem. Physics	Journal of Chemical Physics	
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London	
J. Chem. Soc. Japan	Journal of the Chemical Society of Japan	
J. Gen. Chem. USSR	Journal of General Chemistry USSR	
J. Org. Chem.	Journal of Organic Chemistry	

J. Physic. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physic. Coll. Chem.	Journal of Physical and Colloid Chemistry
J. Physiol.	Journal of Physiology
J. Polymer Sci.	Journal of Polymer Science
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie (bis 1943)
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta (bis 1953)
Mikrochim. Acta [Wien]	Mikrochimica Acta
Mh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Österr. Chem.-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Physik. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proc. Roy. Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Svensk Kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie
Z. Naturforsch.	Zeitschrift für Naturforschung
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série, entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52